



DESENVOLVIMENTO DE SUPORTE METÁLICO PARA PILHAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO DE TEMPERATURAS INTERMEDIÁRIAS

Alzimar Fernandes Gomes

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Rio de Janeiro

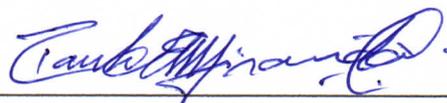
Junho de 2016

DESENVOLVIMENTO DE SUPORTE METÁLICO PARA PILHAS A COMBUSTÍVEL DE
ÓXIDO SÓLIDO DE TEMPERATURAS INTERMEDIÁRIAS

Alzimar Fernandes Gomes

TESE SUBMETIDA AÕ CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA
DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

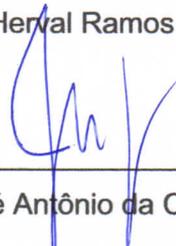
Examinada por:



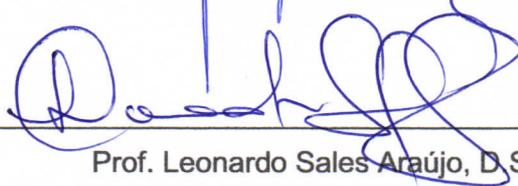
Prof. Paulo Emilio Valadão de Miranda, D.Sc.



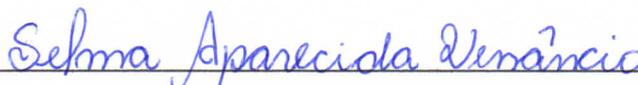
Prof. Herval Ramos Paes Junior, D.Sc.



Prof. José Antônio da Cunha Ponciano, D.Sc.



Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc.



Dr^a. Selma Aparecida Venâncio, DSc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2016

Gomes, Alzimar Fernandes

Desenvolvimento de Suporte Metálico para Pilhas a Combustível de Óxido Sólido de Temperaturas Intermediárias / Alzimar Fernandes Gomes – Rio de Janeiro: UFRJ / COPPE, 2016.

XVI, 99 p.; il.; 29,7 cm.

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Tese (doutorado) – UFRJ / COPPE / Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 90 – 99.

1. Aço Inoxidável. 2. Suporte Metálico Poroso. 3. PaCOS. I. Miranda, Paulo Emílio Valadão de. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, III. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus pais Benedicto Gomes (in memoriam) e Amarílis Fernandes Gomes, em reconhecimento e gratidão por seu amor e incentivo ao longo de toda minha vida e principalmente por estar sempre ao meu lado me apoiando nos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço principalmente a Deus por sempre me conduzir dando força e sabedoria para lutar e superar todas as dificuldades encontradas em meu caminho.

Ao professor Paulo Emílio Valadão de Miranda pela oportunidade, orientação, paciência, críticas e sugestões dadas sempre que necessárias para o bom andamento e concretização desta tese.

Ao Professor Herval Ramos Paes Junior da Oficina de Filmes do LAMAV/UENF por todo apoio e enorme colaboração prestada ao longo do desenvolvimento desse trabalho.

Ao professor Carlos Maurício Fontes do Setor de Materiais e Meio Ambiente do LAMAV/UENF pela colaboração nas medidas de coeficiente de expansão térmica.

À professora Ana Lúcia Dieguez Skury e ao técnico Michel Picanço do Setor de Materiais Super Duros/LAMAV/UENF pela avaliação de porosidade através do porosímetro de mercúrio.

Aos meus familiares e amigos que ainda distantes sempre estiverem presentes ao meu lado com seu constante apoio e grande torcida.

À toda equipe do Laboratório de Hidrogênio (LabH₂) da COPPE/UFRJ, técnicos, pesquisadores, alunos de doutorado, mestrado e iniciação científica pela amizade, troca de idéias e toda contribuição que me deram em momentos de grande dificuldade. Um agradecimento muito especial à Cristiane Abrantes, Mayara Queiroz, Alessandro Castro, Selma Venâncio, Bernardo Sarruf e Patty Oliveira.

À direção da FAETEC em especial ao Professor Celso Pansera e à Professora Maria Cristina Lacerda pelo grande apoio dado no sentido de viabilizar essa oportunidade de crescimento profissional.

A todos os professores e funcionários do PEMM/COPPE/UFRJ que direta ou indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho.

Ao amigo George Gomes do LabH₂/COPPE/UFRJ pelas análises de raios X e especialmente pela colaboração nas análises pelo Método de Rietveld.

Ao técnico do PEMM/COPPE/UFRJ Oswaldo Pires por todo preparo metalográfico das amostras submetidas as técnicas de caracterização.

À equipe de divisão de Química e Materiais dos IEN e em especial ao técnico José Luiz Mantovano pela realização das análises de fluorescência de raios X.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado.

Ao BNDES e à Rede PaCOs por terem me proporcionado os recursos necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

DESENVOLVIMENTO DE SUPORTE METÁLICO PARA PILHAS A
COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO DE TEMPERATURAS INTERMEDIÁRIAS

Alzimar Fernandes Gomes

Junho/2016

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Pastilhas porosas de aço inoxidável ferrítico foram desenvolvidas e caracterizadas, visando sua aplicação como suporte metálico poroso em Pilhas a Combustível de Óxido Sólido de operação em Temperaturas Intermediárias (PaCOS-TI). O nível de porosidade nas amostras sinterizadas em torno de 46%, é suficiente para permitir o fluxo dos gases combustíveis no interior da PaCOS. O coeficiente de expansão térmica determinado é compatível com componentes cerâmicos empregados em temperaturas intermediárias. O valor para a constante da lei parabólica de oxidação (K_p) igual a $3,84 \cdot 10^{-10} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$ foi significativamente positivo comparado a outros aços porosos comerciais. Por meio de difração de raios X foi identificada a formação de óxidos a base de Fe e Cr, e um composto com estrutura do espinélio ($\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_3$) a partir de 300h de oxidação. A morfologia das amostras sinterizadas e oxidadas por microscopia eletrônica de varredura revelou microestrutura livre de defeitos, com distribuição uniforme de poros e de grãos. O valor limite da resistência específica por área é atingido com tempo maior de oxidação comparado a aços do tipo AISI 430 comerciais com similares níveis de porosidade. Esses resultados obtidos tornam a liga desenvolvida promissora para aplicações como suporte metálico em PaCOS-TI.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

METALLIC SUPPORT DEVELOPMENT FOR INTERMEDIATE
TEMPERATURES SOLID OXIDE FUEL CELLS

Alzimar Fernandes Gomes

June/2016

Advisor: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Ferritic stainless steel porous pellets were manufactured to be used in Intermediate Temperatures - Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFC) as metallic support for anodes and current collectors. The obtained porosity level of the sintered samples was around 46%, high enough to allow fuel permeability through the SOFC anode. The thermal expansion coefficient is compatible with those of other ceramic components used for intermediate temperature. The oxidation constant of the parabolic law value (K_p), $3.84 \times 10^{-10} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, was significantly positive in comparison with other commercial porous stainless steels. The formation of iron and chromium based oxides and an spinel structure ($\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_3$) after 300 hours was confirmed by X-ray diffraction technique. Micrographs obtained by scanning electron microscopy revealed microstructures free of defects with uniform grains and pores distribution. The specific resistance area limit value was achieved with a higher oxidation time in comparison with other commercial stainless steels type AISI 430 with similar porosity levels. These obtained results make the developed compound a very promising material for application in metal support for IT-SOFC.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS	xv
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Objetivo	2
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 - Pilhas a combustível – considerações gerais	3
2.2 - Principais tipos de pilhas a combustível.....	3
2.3 - Pilha a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS)	6
2.3.1 - Componentes básicos das PaCOS	7
2.3.2 - Combustíveis	10
2.3.3 - Configurações das PaCOS.....	10
2.3.4 - PaCOS suportadas por substratos metálicos	12
2.3.5 - Materiais aplicados em suportes metálicos.....	16
2.4 - Aços Ferríticos	21
2.4.1 - Elementos de liga presentes na composição de aços inoxidáveis ferríticos	24
2.5 - Formação de óxidos com estrutura do Espinélio	26
2.6 - Corrosão em temperaturas elevadas	27
2.6.1 - Cinética de Oxidação.....	30
2.6.2 - Análise estrutural por difração de raios X de amostras de aços inoxidáveis submetidas a testes oxidativos	35
2.7 - Processos de produção	38
2.7.1 - Metalurgia do pó	38
2.7.1.1 - Compactação.....	39
2.7.1.2 - Sinterização.....	40
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 - Procedimento Experimental	44
3.1.1 - Material empregado na confecção das pastilhas	44
3.1.2 - Produção das pastilhas metálicas via Metalurgia do Pó.....	45
3.2 - Técnicas de Caracterização	48

3.2.1 - Análises Térmicas.....	48
3.2.2 - Caracterização Estrutural	49
3.3.2.1 - Difração de raios X com refinamento pelo método de Rietveld.....	49
3.2.3 - Fluorescência de raios X (FRX).....	50
3.2.4 - Porosimetria de mercúrio.....	51
3.2.5 - Método Hidrostático: Princípio de Arquimedes	52
3.2.6 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	53
3.2.7 - Teste Oxidativo	53
3.2.8 - Caracterização elétrica	54
3.2.8.1 - Determinação da Resistência Específica por Área	55
3.2.8.2 - Dependência da Resistência Específica por Área com a variação da temperatura	56
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1 - Análises Térmicas.....	57
4.1.1 - Análise Termogravimétrica (TG) e Termogravimetria Derivativa (DTG)	57
4.1.2 - Coeficiente de Expansão Térmica.....	59
4.2 - Avaliação de Porosidade e Densidade Aparente.....	61
4.3 - Caracterização Composicional por FRX	62
4.4 - Caracterização Estrutural por difração de raios X.....	63
4.5 - Teste Oxidativo	67
4.6 - Caracterização Morfológica	72
4.7 - Caracterização Elétrica	80
4.7.1 - Medidas de Resistência Específica por Área (REA).....	80
4.7.2 - Medida de Resistência Específica por Área com a variação da temperatura	82
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	87
CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES	89
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

Lista de Figuras

	Página
Figura 1: Esquema de operação de uma pilha do tipo PaCOS alimentada com H_2 e O_2 ..	6
Figura 2: Arquiteturas de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido	11
Figura 3: Configurações de PaCOS unitárias.....	12
Figura 4: Representação esquemática de PaCOS-SA e PaCOS-SM	14
Figura 5: Esquema de um projeto de PaCOS-SM em multicamadas	19
Figura 6: Efeito de elementos de liga que tendem a estabilizar a ferrita (Cr, W, Mo, Al e Si) nas temperaturas A_3 e A_4	22
Figura 7: Curvas de Nelson - resistência dos aços à corrosão pelo hidrogênio (cada material é aceitável na região abaixo ou à esquerda da respectiva curva).....	23
Figura 8: Estrutura Geral do espinélio	27
Figura 9: Leis cinéticas de oxidação	30
Figura 10: Ganho de massa para amostras das ligas Crofer 22 APU, ZMG 232 e 70Fe30Cr não porosas oxidadas ao ar à 800 °C	32
Figura 11: Ganho de massa para amostras das ligas Crofer 22 APU, ZMG 232, 70Fe30Cr densas e 70Fe30Cr porosa oxidadas ao ar à 800 °C	33
Figura 12: Ganho de massa em função do tempo de oxidação a 800 °C ao ar e em hidrogênio umidificado de amostras de aço do tipo AISI 430 sinterizadas a 1000 °C	34
Figura 13: Difratomogramas de raios X de amostras do aço AISI 430 antes e após oxidação em ar e hidrogênio umidificado	35
Figura 14: Difratomogramas de raios X sobre a superfície de amostras porosas de aço 430L não oxidada (N.O.) e tratadas a 800 °C em diferentes tempos de oxidação	36
Figura 15: Difratomogramas de raios X correspondentes aos aços inoxidáveis do tipo AISI (a) 409LNb e (b) 434L sinterizadas em diferentes temperaturas, após 48h de oxidação à 800 °C	37
Figura 16: Fluxograma dos procedimentos experimentais adotados na execução desse trabalho.....	43
Figura 17: Foto ilustrativa do moinho planetário de bolas Retsch modelo PM 100.....	46
Figura 18: Fotografia do Forno tubular utilizado no tratamento térmico	47
Figura 19: Fotografias de amostras: (a) compactado verde e (b) pastilha sinterizada	47
Figura 20: Ilustração esquemática do arranjo experimental de um dilatômetro	49
Figura 21: Configuração esquemática para medição da resistência específica por área da camada de óxido formada.....	55

Figura 22: Fotografia do aparato de medida elétrica utilizado para determinação da REA.....	56
Figura 23: Curvas de TG e DTG da uréia.....	57
Figura 24: Curvas de TG e DTG do ácido esteárico	58
Figura 25: Curvas de TG e DTG para amostra FNC sinterizada.....	59
Figura 26: Medidas de coeficiente de expansão térmica de lotes diferentes da liga FNC.....	60
Figura 27: Difrátogramas de raios X para a amostra da liga FNC sinterizada e após 50h e 100h de oxidação ao ar a 800 °C.....	63
Figura 28: Difrátogramas de raios X para amostras da liga FNC oxidadas ao ar a 800 °C durante 150 h, 300 h, 500 h e 1000 h.....	65
Figura 29: Difrátogramas de raios X com perfis de refinamento por Rietveld para amostras da liga FNC sinterizada e oxidadas em ar a 800 °C com intervalos de tempo de 50h, 150 h, 300 h, 500 h e 1000 h.....	66
Figura 30: Ganho de massa de duas amostras (A) e (B) da liga FNC de diferentes lotes de fabricação, oxidadas a 800 °C em atmosfera ambiente durante 20 dias.....	68
Figura 31: Comparação entre o ganho de massa para a amostra porosa da liga FNC e para o aço do tipo AISI 430 estudado por Sotomayor <i>et al.</i> (2013), expostos ao ar ambiente a 800 °C.....	69
Figura 32: Gráfico de $(\Delta m/A)^2$ em função do tempo de oxidação a 800 °C em ar ambiente para amostras porosas da liga FNC e para o aço AISI 430 com 10%, 15 e 25% de porosidade estudadas por Molin <i>et al.</i> (2010).....	70
Figura 33: Micrografias obtidas por MEV para amostra da liga FNC sinterizada com aumento de (a) 2000X e (b) 5000X.....	73
Figura 34: Espectros obtidos por EDS em cinco pontos diferentes na superfície da amostra da liga FNC sinterizada.....	74
Figura 35: Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga FNC submetida à 300h de oxidação com aumento de (a) 2000X , (b) 5000X.....	75
Figura 36: Espectros obtidos por EDS em cinco pontos diferentes da superfície da amostra da liga FNC oxidada durante 300 h.....	76
Figura 37: Micrografia obtida por MEV da superfície da liga FNC com 1000 h de oxidação e aumento de 5000X	76
Figura 38: Espectros obtidos por EDS em seis regiões diferentes da superfície de amostra da liga FNC oxidada durante 1000 h	77
Figura 39: Micrografia obtida por MEV da secção transversal da amostra da liga FNC com 1000 h de oxidação e aumento de 500X..	78

Figura 40: Espectros obtidos por EDS em sete pontos diferentes na secção transversal da amostra da liga FNC oxidada durante 1000 h.....	79
Figura 41: Mapeamento por EDS dos elementos presentes na secção transversal de amostra da liga FNC oxidada durante 1000 h.....	80
Figura 42: Resistência específica por área da camada de óxido formada sobre amostras da liga FNC de dois diferentes lotes de fabricação (a) e (b), e para o aço do tipo AISI 430L estudado por Molin <i>et al.</i> (2008).	81
Figura 43: Variação da REA em função da temperatura para amostra do aço FNC sob etapas sucessivas de (a) aquecimento e (r) resfriamento	82
Figura 44: Variação da REA em função da temperatura para o aço FNC sob etapas sucessivas de (a) aquecimento e (r) resfriamento entre 600 °C e 800 °C.....	83
Figura 45: Comparação da dependência da REA com a temperatura para amostra da liga FNC oxidadas durante 300 h ao ar e para amostras do aço tipo Crofer 22 APU, ZMG e da liga ferrítica 70Fe30Cr oxidadas em ar a 800 °C durante (a) 200 h e (b) 1000 h estudadas por Antepara <i>et al.</i> , (2005)	84

Lista de Tabelas

	Página
Tabela 1: Principais características dos diferentes tipos de pilhas a combustível	4
Tabela 2: Reações eletroquímicas nas pilhas a combustível	5
Tabela 3: Elementos de liga presentes em aços empregados como interconectores	17
Tabela 4: Características de alguns materiais candidatos a suportes metálicos	18
Tabela 5: Valores de temperatura de início de formação de carepas para alguns tipos de aço	22
Tabela 6: Razão de Pilling – Bedworth para diversos óxidos metálicos.....	29
Tabela 7: Composição química de aços inoxidáveis porosos do tipo AIS 409LNb e 434L	38
Tabela 8: Substâncias utilizadas na confecção das pastilhas metálicas.....	44
Tabela 9: Valores de coeficiente de expansão térmica de componentes de PaCOS-TI extraídos da literatura.....	61
Tabela 10: Avaliação composicional da amostra FNC sinterizada	62
Tabela 11: Dados das fases identificadas pelo refinamento de Rietveld em amostras da liga FNC sinterizada e submetidas a testes oxidativos a 800°C sob ar em diferentes tempos de oxidação	67
Tabela 12: Valores da constante parabólica de algumas ligas submetidas ao teste oxidativo a 800 °C em atmosfera ambiente	71
Tabela 13: valores da energia de ativação para REA de algumas ligas oxidadas à 800 °C em ar ambiente.....	85

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

CC	Corrente Contínua
CDG	Óxido de cério dopado com gadolínia
CDS	Óxido de cério dopado com samário
CDZ	Óxido de cério dopado com zircônia
CET	Coefficiente de expansão térmica
DRX	Difração de raios X
DTG	Termogravimetria derivativa
Δm	mudança de massa
EDS	Espectroscopia de dispersão de energia
I	Corrente elétrica
ICSD	<i>International Crystal Structure Database</i>
FRX	Fluorescência de raios X
kp	Constante da lei de taxa parabólica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MP	Metalurgia do pó
m_0	massa inicial
PaCOS	Pilha a combustível de óxido sólido
PaCOS-SA	Pilha a combustível de óxido sólido suportada pelo anodo
PaCOS-SC	Pilha a combustível de óxido sólido suportada pelo catodo
PaCOS-SE	Pilha a combustível de óxido sólido suportada pelo eletrólito
PaCOS-SM	Pilha a combustível de óxido sólido suportada por metal
PaCOS-TI	Pilha a combustível de óxido sólido que opera em temperaturas intermediárias
PCA	Pilha a combustível alcalina
PCAF	Pilha a combustível de ácido fosfórico
PCCF	Pilha a combustível de carbonato fundido
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
PEM	Pilha a combustível com eletrólito de membrana polimérica
R	Resistência elétrica
RF	Rádio frequência
REA	Resistência específica por área
R_{P-W}	Razão de Pilling-Bedwort

t	Tempo
T	Temperatura
TG	Análise termogravimétrica
UAGE	Unidades Auxiliares de Geração de Energia
V	Voltagem

1 - INTRODUÇÃO

Atualmente, o consumo de energia elétrica depende principalmente dos combustíveis fósseis que causam vários problemas ambientais tais como, poluição do ar, chuva ácida, diminuição da camada de ozônio e aquecimento global, que é atribuído às emissões de gases tais como CO₂, NH₄ e N₂O. No século passado, a temperatura média da superfície global aumentou 0,6 °C e esta tendência tem aumentado drasticamente nos últimos 25 anos (BARELLI, *et al.*, 2013), (LIU e ZHANG, 2008).

Na maioria dos mecanismos de geração de energia usados atualmente, tais como motores e turbinas movidos por hidrocarbonetos, um processo de produção de calor e conversão desta energia calorífica em trabalho mecânico resulta em limitações termodinâmicas tais como eficiência do ciclo de Carnot. Durante os processos de combustão, poluentes são também gerados provocando o aquecimento global e prejuízo à saúde humana (IRVINE *et al.*, 2013).

Neste cenário, um dos principais desafios para este século é o desenvolvimento de fontes de energia que promovam um reduzido impacto ambiental. Inúmeras soluções possíveis têm sido propostas, dentre elas as pilhas a combustível, dispositivos que convertem energia química de combustíveis ricos em hidrogênio em eletricidade com base em reações eletroquímicas. Dentre os diferentes tipos de pilhas a combustível, as Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS) vem ganhando espaço devido a sua flexibilidade de combustíveis, alta eficiência, elevada densidade de energia, além da ausência de emissão de poluentes quando o hidrogênio é empregado como combustível (BADWAL *et al.*, 2014), (FONTANA *et al.*, 2009). A tecnologia de PaCOS apresenta potencial para um amplo campo de aplicação que varia desde dispositivos portáteis que operam com 500 W de potência, sistemas de geração de energia elétrica de pequeno porte de 5 kW para uso residencial ou em automóveis, até plantas de geração distribuída de energia que podem operar na faixa compreendida entre 100 e 500 kW de potência (MINH, 2004).

Desde o início da década de 1960, o desenvolvimento desta tecnologia tem sido principalmente voltado para sistemas com potência superior a 100 kW, com projetos robustos e elevadas temperaturas de operação na faixa de 1000 °C. A operação nestas temperaturas teve origem na necessidade de aumentar a condução iônica através do eletrólito, para obtenção de uma boa eficiência da PaCOS. Entretanto, elevadas temperaturas limitam a escolha de materiais devido a uma considerável degradação térmica. A necessidade de superar problemas de degradação de alguns materiais tem levado ao desenvolvimento de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido que operam em temperaturas intermediárias entre 600 °C e 800°C (PaCOS-TI).

Menores temperaturas de operação viabilizam o emprego de materiais mais baratos além de gerar oportunidade para novas aplicações. Para exemplificar, uma aplicação bem interessante é o desenvolvimento de unidades em miniatura de 100 mW a 1 W para equipamentos eletrônicos portáteis. A comercialização destas aplicações implica em menores temperaturas de operação somado a melhorias nos materiais empregados (JOHNSON *et al.*, 2004), (WILBERFORCE *et al.* 2016).

Desenvolvimento de PaCOS tem ocorrido em vários países durante décadas. Melhoria contínua nos materiais, projetos das pilhas a combustível e processos de produção tem resultado em um nível muito alto de sofisticação. No entanto, a comercialização de PaCOS obtidas com tecnologia tradicional tem sido dificultada por vários fatores, dentre eles; elevado custo dos materiais utilizados, falta de confiabilidade na selagem da pilha a combustível, susceptibilidade a falhas devido à transientes térmicos, choques mecânicos, oxidação do anodo e problemas associados à produção em grande escala de partes cerâmicas complexas. Como alternativa, projetos de PaCOS suportadas por metal (PaCOS-SM) tem atraído o interesse da comunidade científica nos últimos anos, impulsionadas pelo baixo custo dos seus materiais, robustez, tolerância química considerável e facilidade de processamento de componentes metálicos (TUCKER, 2010), (ROEHRENS *et al.*, 2015).

1.1 - OBJETIVO

O objetivo principal dessa tese de doutorado foi o desenvolvimento e caracterização de uma liga de aço inoxidável ferrítico, com o propósito de ser empregada como suporte metálico poroso para anodo de PaCOS-TI e também como coletora de corrente. A liga foi projetada visando atender aos requisitos básicos nas condições de operação a que estará submetida tais como; resistência à oxidação, coeficiente de expansão térmica, porosidade e condutividade eletrônica.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Pilhas a combustível – considerações gerais

Em uma publicação feita por Minh (1993) obtém-se o relato que a origem das pilhas a combustível teve início em meados do século XIX, cujo princípio foi inicialmente descrito por Sir William Grove em 1839. As pilhas a combustível desenvolvidas naquela época usavam ácido sulfúrico como eletrólito e operavam a temperatura ambiente. Pilhas a combustível com materiais cerâmicos vieram muito mais tarde, tendo início em 1899 com a descoberta feita por Nernst do uso de eletrólitos de óxido sólido e, operação das primeiras pilhas a combustível cerâmicas a 1000 °C em 1937 por Bau e Preis. Desde então, muitos tipos de pilhas a combustível tem sido desenvolvidos.

2.2 - Principais tipos de pilhas a combustível

As pilhas a combustível são classificadas principalmente em função do eletrólito utilizado. Este não pode ser permeável ao combustível e ao gás oxidante e nem ser condutor eletrônico ao mesmo tempo em que a condutividade iônica deve ser alta. De acordo com as características do eletrólito, estes dispositivos podem ser divididos em 5 grupos denominados por; Pilha a Combustível Alcalina (PCA), Pilha a Combustível de Ácido Fosfórico (PCAF), Pilha a Combustível de Carbonato Fundido (PCCF), Pilha a Combustível de Eletrólito de Membrana Polimérica (PEM) e Pilha a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS) (FUEL CELL HANDBOOK, 2004).

Na Tabela 1 são listados os cinco tipos de pilha citados com algumas de suas principais características.

Tabela 1: Principais características dos diferentes tipos de pilhas a combustível. Adaptado de (MIRANDA *et al.*, 2003), (LIU e ZHANG, 2008), (HOTZA *et al.*, 2008) e (HAILE, 2003).

Tipos	PCA	PEM	PCAF	PCCF	PaCOS
Temperatura de Operação (°C)	70-100	50-100	150-200	650-700	600-1000
Eletrólito	Solução aquosa de KOH	Polímero sulfonado	Solução líquida de H ₃ PO ₄	Sais fundidos tais como carbonatos alcalinos	Cerâmicas tais como zircônia estabilizada com ítria e óxido de cério
Portadores de carga	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ⁼	O ⁼
Catalisador do anodo	Ni	Pt	Pt	Ni	Ni
Combustível	H ₂	H ₂ CH ₃ OH	H ₂	H ₂ , CO, Hidrocarbonetos	H ₂ , CO, CH ₄ , Hidrocarbonetos
Eficiência elétrica (%)	60-70	30-50	40-55	50-60	50-60
Potência (KW)	5 -150	5 -250	50 KW – 10 MW	100KW – 2MW	0,5 - 250
Principais aplicações	Veículos espaciais aplicações militares,	Transporte, geração de baixa potência	Unidades estacionárias, geração de média potência	Unidades estacionárias geração de potência intermediária e de base	Unidades estacionárias co-geração de eletricidade e calor, transporte, geração de potência intermediária e de base

As reações que ocorrem no anodo e no catodo de cada tipo de pilha a combustível são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2: Reações eletroquímicas nas pilhas a combustível
(adaptada de MIRANDA *et al.*, 2003).

Tipo de Pilha a combustível	Reação no Anodo	Reação no Catodo
PCA	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$
PEM	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
PCAF	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
PCCF	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
PaCOS	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ $2O_2 + 8e^- \rightarrow 4O^{2-}$

Dentre as pilhas a combustível existentes, a do tipo PCA foi a primeira tecnologia a ser desenvolvida, sendo principalmente usada em aplicações espaciais devido a sua alta eficiência, mas como seu custo é muito alto não tem sido foco de pesquisas nos últimos anos (LIU e ZHANG, 2008).

Por sua vez, a pilha a combustível do tipo PCAF durante um bom tempo foi considerada um sistema bem avançado de pilhas. Neste cenário, mais de 200 unidades de PCAF foram introduzidas em plantas energéticas locais. A pilha a combustível do tipo PCAF é considerada particularmente apropriada para geração energética em grande escala uma vez que a alta temperatura do gás de exaustão pode ser usada no aquecimento de caldeiras para co-geração de energia em turbinas a vapor. No entanto, o alto custo destas unidades de pilhas a combustível também implicou em sérios problemas de comercialização (LIU e ZHANG, 2008).

Nos últimos anos, sistemas de PEM tem sido alvo de atenção como fonte potencial de energia primária em aplicações de transporte. Entretanto, na literatura é relatado que as pilhas do tipo PaCOS oferecem muito mais vantagens, a ponto de seu mercado potencial ser considerado muito competitivo. Devido à falta de infraestrutura de hidrogênio e o esforço técnico necessário para a produção local de hidrogênio, que é o combustível necessário para veículos elétricos movidos à PEM, aplicações móveis

de PaCOS estão atraindo cada vez mais o interesse da comunidade científica. Somadas a estas, aplicações militares bem como o desenvolvimento a baixo custo de módulos individuais de pilhas a combustível com alta densidade de potência empregadas em sistemas estacionários de geração de energia ampliam a área de utilização de PaCOS (BADWAL *et al.*, 2014), (WU *et al.*, 2010).

2.3 - Pilha a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS)

As Pilhas a Combustível de Óxido Sólido são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente a energia química do combustível em eletricidade através de reações de oxidação e redução, sem passar por combustão (MIRANDA *et al.*, 2003).

No interior de uma pilha a combustível, o combustível rico em hidrogênio é fornecido ao anodo onde ocorrerá a oxidação do mesmo. O ar ou oxigênio puro é fornecido ao catodo e passará por um processo de redução pela reação com os elétrons provenientes do circuito externo, gerando íons (O^{2-}). Entre o catodo e o anodo há o eletrólito, um componente condutor iônico que isola eletronicamente os eletrodos. A Figura 1 apresenta uma ilustração deste mecanismo reacional envolvido no dispositivo (BARELLI *et al.*, 2013).

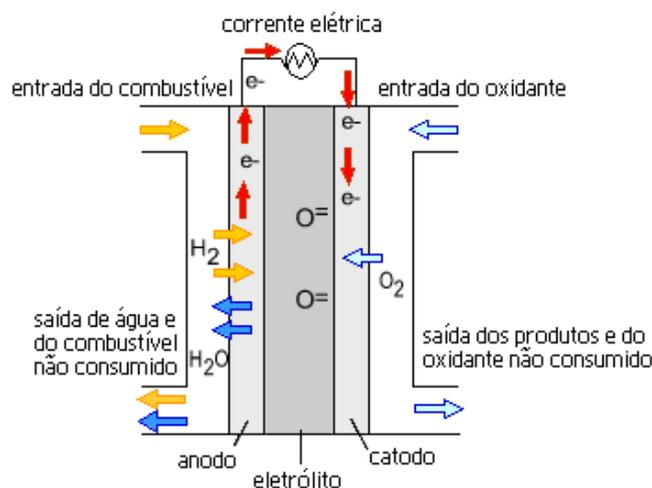


Figura 1: Esquema de operação de uma pilha do tipo PaCOS alimentada com H_2 e O_2 (BARELLI *et al.*, 2013).

Durante algum tempo, as pesquisas em PaCOS eram focadas somente em temperaturas elevadas de operação (900-1000 °C) com a intenção de integrá-las em plantas estacionárias de energia de grande escala (MIRANDA *et al.*, 2003). Embora esse tipo PaCOS continue ainda sendo desenvolvida, atualmente há uma forte

tendência em reduzir a sua faixa de temperatura de operação para o intervalo compreendido entre 500 e 800 °C (BI *et al.*, 2013).

Temperaturas mais baixas de operação ampliariam a quantidade de materiais que poderiam ser utilizados (incluindo os metais), estenderia o campo de aplicação da PaCOS, aumentariam a sua confiabilidade e reduziria crucialmente custos (ROEHRENS *et al.*, 2015). Desta forma, as pesquisas estão voltadas ao desenvolvimento de pilhas a combustível de óxido sólido projetadas para operar em temperaturas abaixo de 800°C, dispositivo conhecido como Pilha Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária (PaCOS-TI) (ROEHRENS *et al.*, 2015), (ROEHRENS *et al.*, 2015), (KRUK *et al.*, 2015).

2.3.1 - Componentes básicos das PaCOS

As PaCOS são estruturas multicamadas que consistem de materiais cerâmicos e metálicos. Basicamente estes dispositivos são compostos de dois eletrodos porosos, o catodo e o anodo que são separados por um eletrólito, formando as pilhas unitárias. Estas pilhas unitárias são conectadas eletricamente em série pelos interconectores e o sistema é vedado com emprego de um material selante (LAOSIRIPOJANA *et al.* 2009).

O catodo deve possuir boa condutividade eletrônica e iônica provendo disponibilidade de elétrons para a redução do gás oxigênio e transporte do íon oxigênio até o eletrólito. Adicionalmente, este componente deve apresentar estrutura porosa para permitir o transporte rápido dos gases (produto e reagente), sendo necessário um material com área superficial e reatividade catalítica elevadas. Para sua composição, a maioria dos trabalhos citados na literatura tem empregado óxidos condutores eletrônicos, tais como as manganitas de lantânio dopadas com estrôncio e óxidos similares (BADWAL *et al.*, 2014).

O eletrólito deve ser denso a fim de separar os gases combustível e oxidante, possuir alta condutividade iônica ($> 0,1 \text{ S.cm}^{-1}$) e ser um isolante eletrônico. Deve ser enfatizado que estas propriedades do eletrólito devem ser mantidas em uma ampla faixa de pressões parciais de oxigênio $P(\text{O}_2)$, devendo o mesmo ser quimicamente inerte quando em contato com o ambiente tanto do anodo quanto do catodo, além de ter um coeficiente de expansão térmica similar aos demais componentes (BADWAL *et al.*, 2014). Para elevadas temperaturas de operação, o material convencionalmente usado como eletrólito tem sido a zircônia estabilizada com ítria (ZEI), entretanto para aplicações em temperaturas intermediárias (600-800°C) alguns

outros óxidos tais como a céria (óxido de cério; CeO_2), óxido de cério dopado com gadolínio (CDG) e óxido de cério dopado com samário (CDS) vem sendo considerados nos últimos anos (CIMENTI e HILL, 2009b).

A principal função do anodo é facilitar a oxidação eletroquímica do combustível possibilitando que os elétrons liberados durante a reação de oxidação alcancem o coletor de corrente. Para assegurar bom desempenho, o anodo deve possuir boa condutividade eletrônica, atividade eletrocatalítica do combustível para evitar perdas ôhmicas, compatibilidade de fase com o eletrólito, além de coeficiente de expansão térmica similar com os demais componentes (BADWAL *et al.*, 2014).

Em projetos convencionais de pilhas a combustível tendo o hidrogênio como combustível e que empregam a zircônia estabilizada com ítria (ZEI) como eletrólito, o anodo tradicionalmente utilizado é um compósito metal-cerâmico de níquel e ZEI. Entretanto, quando outros tipos de combustíveis alternativos ao hidrogênio são empregados (hidrocarbonetos, metano, etanol dentre outros) pode haver tendência à deposição de carbono, resultando numa substancial perda de sua eficiência. Para contornar essas questões e visando operações em temperaturas intermediárias, nos últimos anos vem sendo desenvolvidos vários outros tipos de anodo, dentre eles os metais-cerâmicos a base de cobre (Cu-CeO_2) e outros totalmente cerâmicos como aluminato de lantânio (LaAlO_3) (MAHATO *et al.*, 2015), (YE *et al.*, 2009), (DA SILVA e MIRANDA, 2015).

O interconector ou placa bipolar é o componente que está sujeito às mais severas condições de operação e por isso deve atender aos mais rigorosos requisitos entre os demais componentes. Vale a pena ressaltar que vários desses requisitos são bastante similares aqueles exigidos para os suportes metálicos empregados PaCOS-SM, portanto, uma atenção especial é dada a esse componente (YAN, *et al.* 2015).

Para desempenhar as funções para as quais é projetado, o interconector deve atender aos seguintes critérios:

- Elevada condutividade eletrônica e condutividade iônica. O nível de resistência específica por área (REA) aceitável deve ser inferior a $0,1 \Omega\text{cm}^2$;

- Estabilidade dimensional, microestrutural e de fases na temperatura de operação em atmosferas redutoras e oxidantes durante sua vida útil de serviço;

- Nenhum tipo de reação e interdifusão com os materiais do anodo e catodo;

- Alta densidade (sem porosidade aberta). O material deve ser impermeável aos gases para evitar a combinação direta do gás oxidante e o combustível durante a operação da pilha a combustível;

- Coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes da pilha, para evitar tensões mecânicas desenvolvidas durante os ciclos térmicos;
- Boa condutividade térmica para uma distribuição uniforme do calor na pilha a combustível;
- Excelente resistência a oxidação, sulfetação e carbonetação;
- Apropriada resistência mecânica e a fluência em temperaturas elevadas;
- Facilidade de fabricação e conformação bem como baixo custo (WU e LIU, 2010).

No caso específico do suporte metálico poroso são necessárias as seguintes ponderações:

- Nível de porosidade apropriado para permitir o fluxo de gases combustível e de produtos de reação na direção ao anodo;
- Área de contato com o anodo suficiente para assegurar boa condução eletrônica.

Com a tendência atual em reduzir a temperatura de operação das PaCOS para menos de 800 °C, as exigências sobre o material do interconector tem se tornado menos severas. Como consequência, aços ferríticos vem se apresentando como os principais materiais candidatos para composição deste componente (DA CONCEIÇÃO *et al.*, 2013), (ZUREK, *et al.*, 2013).

Somado aos demais componentes, em geral a PaCOS necessita utilizar materiais selantes. Os selantes são responsáveis pela estanqueidade ao longo das extremidades de cada pilha unitária e entre o empilhamento e os tubos distribuidores de gases, impedindo vazamentos. Nas configurações de PaCOS planares (descritas no item 2.3.3), selantes servem ainda para isolar as câmaras do anodo e catodo em uma sequência de empilhamento evitando a mistura dos gases. Portanto, é importante ressaltar que estes projetos de PaCOS devem visar à minimização da área selada, pois os requisitos que os selantes tem que obedecer são bastante restritivos, uma vez que também estão expostos a atmosferas redutoras e oxidantes.

Atualmente dois tipos de selantes estão sendo utilizados em PaCOS; selantes compressivos compostos de materiais metálicos (platina, ouro ou prata) ou mica, submetidos a aplicação de carga e selantes rígidos baseados em materiais como vidros, vitrocerâmicas (como borossilicatos e aluminossilicatos) além de solda. Estes últimos tipos não sofrem a aplicação de cargas durante a operação da pilha a combustível (MAHATO *et al.*, 2015).

Independente da sua natureza, o selante selecionado deve ter estabilidade química com os demais componentes, propriedades que assegurem boa vedação e isolamento elétrico apropriado.

2.3.2 - Combustíveis

A maioria das pilhas a combustível utiliza hidrogênio como combustível, no entanto, o hidrogênio é caro e difícil de ser armazenado se comparado com combustíveis tradicionais a base de hidrocarbonetos. Por outro lado, a utilização direta de hidrocarbonetos pode levar a uma rápida desativação da pilha a combustível devido ao envenenamento por enxofre e formação de carbono sobre o anodo tradicional da PaCOS composto por níquel e ZEI (CIMENTI e HILL, 2009a).

Atualmente o desenvolvimento de PaCOS para pequenas unidades portáteis de geração de energia (< 10 kW) tem despertado bastante interesse da comunidade científica e para estas aplicações, é mais indicado o uso direto de combustíveis líquidos ao invés do H₂. Neste sentido, a utilização do etanol revela-se bastante vantajosa, pois este combustível tem baixo custo, é fácil de ser armazenado, manuseado, transportado, apresenta baixa toxidez, alta densidade de energia, além de ser facilmente produzido a partir da fermentação de produtos agrícolas, tais como, beterraba e cana de açúcar. Por estas razões, o etanol pode ser considerado um bom candidato para utilização direta em PaCOS sem a necessidade de um reformador externo, ou ainda sem adição de oxidantes para alcançar a reforma interna. No entanto, a utilização direta é um desafio para os anodos tradicionais de Ni/ZEI em função da desativação irreversível causada pela deposição de carbono, fenômeno conhecido como coqueificação (CIMENTI e HILL, 2010).

No Brasil, maior produtor e exportador mundial de etanol combustível obtido da cana de açúcar, há um forte interesse no desenvolvimento de sua utilização em pilhas a combustível, pois é um combustível renovável que não contribui para o aumento do efeito estufa (VENÂNCIO, 2011).

2.3.3 - Configurações das PaCOS

Ao longo dos últimos anos, diversas arquiteturas e arranjos têm sido projetados para as PaCOS. Uma pilha unitária do tipo PaCOS pode ser configurada em vários formatos dependendo do projeto das pilhas unitárias e tipos de arranjos para formar empilhamentos específicos (LAOSIRIPOJANA *et al.* 2009). Em cada configuração o

caminho percorrido pela corrente, a disposição do fluxo dos gases e a forma de distribuição dos mesmos podem variar e influenciar o desempenho da pilha a combustível (TARÔCO *et al.*, 2009).

Uma inspeção dos conceitos de engenharia usados pelas empresas fabricantes revela que duas configurações são as mais usuais; planar e tubular. Estas opções definem os materiais componentes e principalmente os métodos usados para processamento e conformação. Além disso, o tipo de configuração adotado também pode ser importante, dependendo da aplicação planejada para o dispositivo. Na Figura 2 são apresentadas a configuração tubular (2a) e planar (2b).

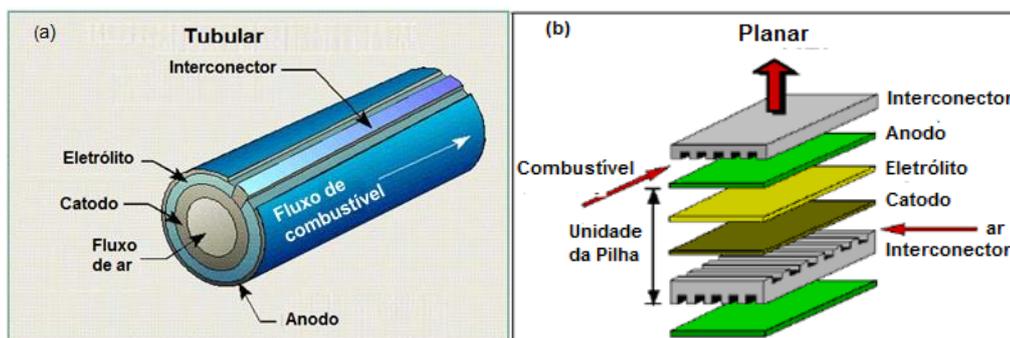


Figura 2: Arquiteturas de Pilhas a combustível de Óxido Sólido
(Adaptada de MIRANDA *et al.*, 2003).

O formato tubular (Figura 2a), desenvolvido pela empresa Siemens-Westinghouse, tem uma estrutura vedada que melhora a sua estabilidade térmica e elimina a necessidade de selante. Basicamente este tipo de pilha a combustível consiste de um tubo cerâmico de manganita de lantânio, conformado, prensado e sinterizado para ser utilizado como suporte. Os demais componentes são depositados sobre este tubo na forma de filmes através da técnica de deposição eletroquímica de vapor. O formato planar (Figura 2b) é em princípio mais eficiente e barato do que o tubular, embora tenha como desvantagem a facilidade para ocorrência de trincas e problemas de restrições na seleção dos materiais selantes e interconectores (SINGHAL, *et al.* 2004).

Em princípio as PaCOS planares são placas em forma de camadas de compósitos cerâmicos do anodo, eletrólito e catodo. As pilhas unitárias são fixadas e seladas em estruturas metálicas e interconectadas por chapas metálicas para formar um empilhamento (KUHN *et al.*, 2009).

A configuração planar pode ser dividida em duas grandes categorias: com suporte interno também denominadas por auto-suportadas e as suportadas

externamente (JAMIL *et al.*, 2015). Na configuração das auto-suportadas, um dos componentes da pilha (frequentemente o de camada mais espessa) atua como o suporte estrutural da pilha. Nestes casos, as pilhas projetadas podem ser suportadas pelo eletrólito, pelo anodo ou pelo catodo. Na segunda categoria, todos os componentes da pilha a combustível são depositados na forma de filmes finos sobre o interconector ou sobre um substrato poroso (MINH, 2004). As configurações com estas categorias de PaCOS são esquematicamente mostradas na Figura 3.

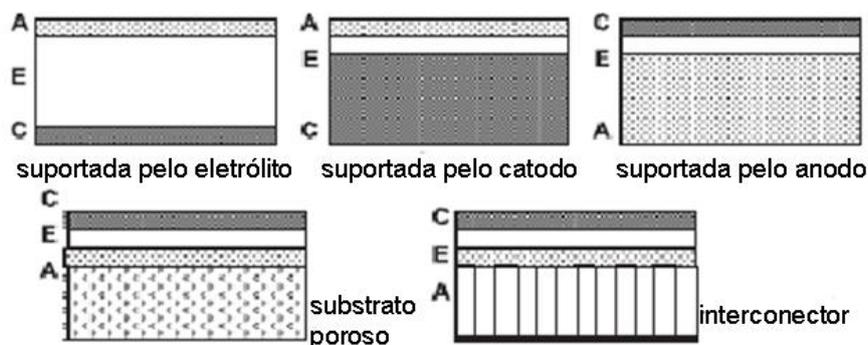


Figura 3: Configurações de PaCOS unitárias (adptada de MINH, 2004).

Há alguns anos as pilhas planares estão sendo desenvolvidas para gerar energia na faixa de aproximadamente 1-5 kW. Além das planares, para algumas aplicações também são usadas as de configuração tubular. Porém, por várias razões, para esta faixa de energia, a maioria dos projetos planares são favorecidos, e para estes projetos interconectores metálicos são preferenciais uma vez que oferecem várias vantagens em relação aos interconectores cerâmicos (HENNE, 2007).

2.3.4 - PaCOS suportadas por substratos metálicos

O desenvolvimento da tecnologia de PaCOS tem ocorrido em vários estágios, principalmente impulsionadas pela meta de se reduzir o custo das pilhas unitárias. A configuração planar foi considerada inicialmente com o eletrólito sendo utilizado como suporte mecânico formando a primeira geração de PaCOS. Nesta configuração, temperatura elevada (na faixa de 1000 °C) é necessária para assegurar condutividade iônica suficiente no eletrólito de zircônia estabilizada com ítria de grande espessura (da ordem de centenas de microns). Visando reduzir a temperatura de operação para cerca de 800 °C a espessura do eletrólito teve, então, que ser reduzida para a faixa de 10-50 µm, formando a segunda geração de PaCOS de configuração planar. Nos

últimos anos, foi provado que a terceira geração de PaCOS com suporte mecânico metálico, sobre o qual uma fina camada de material ativo é depositado, tornaria possível alcançar custos aceitáveis. De fato, para esta geração de PaCOS, a quantidade de materiais cerâmicos, que é fator determinante para o custo, tem sido reduzida ao mínimo (PANTEIX *et al.*, 2009).

A maioria das PaCOS desenvolvidas até os dias atuais tem sido focada sobre Pilhas a Combustível de Óxido Sólido Suportadas pelo Eletrólito (PaCOS-SE), Pilhas a Combustível de Óxido Sólido Suportadas pelo Catodo (PaCOS-SC) ou as Pilhas a Combustível de Óxido Sólido Suportadas pelo Anodo (PaCOS-SA). As PaCOS-SE de eletrólito com espessura entre 100 μm –1 mm são operadas tipicamente na faixa de temperatura compreendida entre 850 e 1000°C. Elevadas temperaturas de operação requerem considerável isolamento térmico e materiais de alto custo para serem empregados na pilha a combustível. Como alternativa, a resistência ôhmica do eletrólito pode ser diminuída simplesmente tornando-o mais fino. Por este motivo, projetos de PaCOS-SC e PaCOS-SA com eletrólitos na forma de filmes foram desenvolvidos em parte para reduzir a temperatura de operação, possibilitando o uso de materiais mais econômicos nas pilhas a combustível. A menor temperatura de operação também aumenta a durabilidade dos materiais e em geral a robustez dos produtos e reduz crucialmente custos. Esses benefícios impulsionam um crescente interesse em pilhas a combustível de óxido sólido para operação em temperaturas intermediárias (PaCOS-TI) abaixo de 800 °C [TUCKER , 2010].

Nas pilhas a combustível do tipo PaCOS-SE, PaCOS-SC e PaCOS-SA, o suporte mecânico é uma cerâmica rígida ou um “cermet” e contém materiais caros. Ao contrário, projetos de pilhas suportadas por metais (PaCOS-SM), utilizam camadas cerâmicas somente com a espessura necessária para funções eletroquímicas (dentro das limitações de processamento). O suporte mecânico é feito de um material barato; um metal poroso robusto e as camadas eletroquimicamente ativas são aplicadas diretamente ao suporte metálico, conforme mostrado na Figura 4 (TUCKER, 2010).

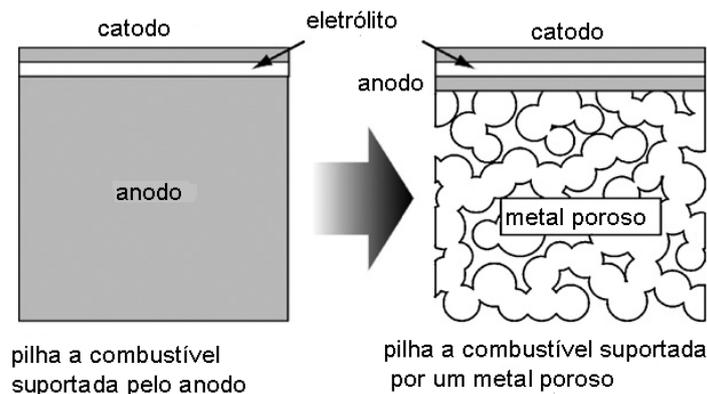


Figura 4: Representação esquemática de PaCOS-SA e PaCOS-SM.

(adaptada de TUCKER, 2010).

Filmes de eletrólitos suportados pelo anodo têm tipicamente espessuras inferiores a 50µm permitindo operação abaixo de 800 °C. Filmes suportados pelo catodo são similarmente de menor espessura, embora as temperaturas de operação sejam geralmente maiores para superar as limitações da estrutura grosseira do catodo (TUCKER, 2010).

Segundo Sotomayor *et al.* (2013), PaCOS-SM vem se apresentando como dispositivos com vantagem superior às pilhas convencionais suportadas por materiais cerâmicos, sendo os aços ferríticos identificados como potenciais candidatos para esse tipo de aplicação. Devido à requisitos similares, a escolha desses aços porosos tem sido baseada no conhecimento de sua utilização como interconectores, através de estudos relatados na literatura. Além disso, recentes avanços na tecnologia tem permitido a deposição do eletrólito em camadas finas, possibilitando uma redução na temperatura de operação dessas pilhas. Todavia, o principal problema do emprego do aço está associado à corrosão em altas temperaturas, devido à sua elevada superfície específica decorrente da quantidade de poros existentes. Entretanto, como o material está suportando só o anodo, o problema torna-se menor do que se estivesse também em contato com o catodo, embora a corrosão continue a ser a maior preocupação quanto à estabilidade da pilha em longos períodos de operação. Os autores relatam ainda que um dos principais desafios na tecnologia das PaCOS-SM é o desenvolvimento de suportes com porosidade controlada. Nesse sentido, algumas técnicas de processamento vem sendo utilizadas tais como prensagem uniaxial, prensagem isostática a frio e também como alternativa a moldagem por injeção de pó (MIP), que combina as vantagens moldagens por extrusão de material plástico com a rota da metalurgia do pó.

De acordo com Molin *et al.* (2009) PaCOS suportadas por aço poroso tem atraído atenção devido à significativa redução de custo de fabricação. Para aplicações como interconectores densos entre anodos e catodos em pilhas unitárias adjacentes, os aços inoxidáveis vem ganhando destaque. Isto porque os aços apresentam inúmeras vantagens em relação aos materiais cerâmicos tais como; alta condutividade térmica e elétrica, facilidade de processamento, além do preço ser uma ordem de grandeza menor. Todavia, mesmo quando metais densos são utilizados, ainda são necessárias camadas espessas de material cerâmico como suporte na fabricação das PaCOS. No entanto, a incorporação de aços porosos propicia uma oportunidade de uso de camadas cerâmicas mais finas, resultando na redução de custos. Sendo assim, os aços porosos apresentam as mesmas vantagens dos aços densos além de servir como uma estrutura mecânica para a PaCOS. No suporte metálico da PaCOS o nível de porosidade é necessário e, portanto, uma elevada área superficial específica é exposta ao ar. Isto leva a uma excessiva oxidação do aço poroso em temperaturas elevadas. Este problema tem que ser resolvido antes de uma ampla aplicação do aço (MOLIN *et al.* 2009).

Apesar de todos os potenciais méritos citados anteriormente segundo HUI *et al.* (2007) alguns obstáculos têm dificultado seriamente o desenvolvimento desses tipos de pilhas a combustível. Por exemplo, alta densificação do eletrólito requer elevadas temperaturas de sinterização, normalmente acima de 1200 °C, o que acarretaria em uma séria oxidação do substrato metálico (HUI *et al.*, 2007).

Brandner *et al.* (2008) mencionam que os principais problemas das PaCOS-SM, independente das técnicas de processamento, são a limitada resistência à corrosão em temperaturas elevadas do substrato metálico e a difusão do ferro, cromo e níquel entre o aço inoxidável ferrítico e o anodo contendo níquel. Difusão do níquel no substrato ferrítico pode causar austenitização, o que acarretaria num coeficiente de expansão térmica não compatível em relação aos outros componentes da pilha. Por outro lado, a difusão do ferro e especialmente do cromo no anodo levaria à formação de camadas de óxido sobre as partículas de níquel durante a operação da pilha a combustível. Uma rápida degradação do desempenho da pilha seria a consequência à medida que a superfície ativa é passivada. Para superar estes problemas, filmes de óxido de cério CeO₂ com cerca de 5 µm de espessura, foram aplicadas como de barreiras de difusão sobre chapas do aço Crofer 22APU (BRANDNER *et al.*, 2008).

Conforme explicitado na literatura, um dos principais desafios pertinentes a tecnologia de PaCOS-SM está associado ao desenvolvimento de suportes com

porosidade controlada, o que significa a possibilidade de ajuste do tamanho de poros e faixa de porosidade. A dificuldade é manter os substratos com porosidade suficiente durante as etapas de co-sinterização e funcionamento das pilhas para fornecimento de combustível. Por outro lado, o tamanho de poros tem de ser ajustado com o objetivo de permitir a deposição de outros elementos da pilha unitária, no caso em questão, o anodo (PANTEIX *et al.*, 2009).

2.3.5 - Materiais aplicados em suportes metálicos

A escolha de materiais e dos processos de fabricação para suportes metálicos é muito importante, visando maximizar as suas vantagens de utilização.

Molin *et al.* (2009) citam que há um número limitado de ligas apropriadas para a fabricação de suportes metálicos. Embora na literatura haja relatos de que a liga 70Fe30Cr, aço AISI 430L, Crofer 22APU e o aço austenítico e também a liga Hastelloy X tenham sido testados como possíveis candidatos para suportes porosos de PaCOS, estes autores afirmam que aços ferríticos são mais adequados, à medida que eles tem coeficiente de expansão térmica comparável aos materiais cerâmicos da pilha a combustível ($\sim 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Por outro lado, os austeníticos tem um alto coeficiente de expansão térmica ($\sim 16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) mas, em geral, são mais apropriados para trabalho em altas temperaturas (MOLIN *et al.* 2009).

Em outra publicação, MOLIN *et al.* (2010) afirmam que muitos requisitos devem ser atendidos para que materiais candidatos a suportes metálicos sejam empregados com sucesso em PaCOS-SM. A composição de aços inoxidáveis deve ser rica em cromo, para que sob condições de oxidação camada protetora de óxido de cromo (Cr_2O_3) seja formada preferencialmente em detrimento de óxidos de alumínio e silício (Al_2O_3 e SiO_2) promovendo um nível satisfatório de condutividade elétrica. A lista de candidatos densos para aplicações como interconectores inclui aço inoxidável ferrítico 430L, aços inoxidáveis austeníticos e ligas especialmente desenvolvidas como o Crofer 22APU (pela ThyssenKrupp VDM), e a E-brite (Allegheny Ludlum) e ZMG 232 (Hitachi Metals LTd.) dentre outras composições. De acordo com esses autores, mesmo ligas densas tais como o Crofer 22 APU, projetadas para elevadas temperaturas de operação, ainda necessitam de proteção especial e camadas condutoras para assegurar uma longa estabilidade da pilha a combustível (MOLIN *et al.*, 2010).

Na Tabela 3 são listados os elementos químicos presentes na composição química de algumas destas ligas que vem sendo consideradas.

Tabela 3: Elementos de liga presentes em aços empregados como interconectores.

Adaptada de (MOLIN *et al.*, 2008), (SHAIGAN *et al.*, 2010).

Liga	Constituintes / Concentração (% em peso)						
	Fe	Cr	Mn	C	Mo	Ni	outros
Aço 430	> 77,0	16,0-18,0	< 1,0	< 0,12	< 0,5	-	Si < 1,0
Crofer 22 APU	> 72,0	20,0-24,0	< 0,8	< 0,03	-	-	Cu < 0,5 Al < 0,5
E-Brite	> 70,0	26,0-27,5	< 0,4	< 0,01	< 1,5	< 0,5	Ni + Cu < 0,5 Nb < 0,2
ZMG 232	Bal.*	22,0	0,5	0,02	-	0,26	Si – 0,4 Zr – 0,22 Al – 0,22
Hastelloy X	19	24	1,0	-	5,3	Bal.*	Co-1,5

Bal.* : % remanescente

Scott e Dunand (2010) através de sua revisão bibliográfica mencionam que algumas opções de metais porosos vinham sendo analisadas para aplicação em PaCOS. dentre elas telas de Ni, ligas Fe-Cr, aços inoxidáveis ferríticos (17%Cr) estabilizados com Ti e Nb, aço inoxidável ferrítico do tipo AISI 430 e o aço Crofer 22 APU. Esses substratos eram preparados por técnicas de metalurgia do pó com pós pré-ligados para criar porosidades entre 30 e 50% de forma a permitir o fluxo suficiente de gases através dos eletrodos. Por outro lado, esses pesquisadores salientam que a maioria dos trabalhos desenvolvidos desde então, tinham foco em aços ferríticos devido ao seu baixo custo, boa resistência à oxidação e coeficiente de expansão térmica compatível com os demais componentes cerâmicos da PaCOS (SCOTT e DUNAND, 2010).

De acordo com Tucker (2010) há relatos de PaCOS com suportes metálicos preparadas com uma variedade de composições metálicas, incluindo Ni, Fe-Ni, Ni-Cr-Al-Y e aço inoxidável ferrítico. Na Tabela 4 estão listadas algumas características relevantes de vários materiais candidatos. Dentre as características deve-se ressaltar que é desejável haver compatibilidade entre o coeficiente de expansão térmica (CET) do metal e do eletrólito (componente determinante desta propriedade), para possibilitar um rápido ciclo térmico, baixo custo e baixa taxa de oxidação.

Tabela 4: Características de alguns materiais candidatos a suportes metálicos (adaptada de TUCKER, 2010) e (Fergus *et al.*, 2009).

Metal	CET ($10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	Custo (U\$/Kg 2009)	Resistência à oxidação
NiCrAlY	15-16	63	Excelente
Hastelloy-X	15,5-16	22	Excelente
Ni	16,5	18	Nenhuma
Ni-Fe (1:1)	13,7	9	Nenhuma
aço inoxidável série 300	16-20	2	Muito boa
aço inoxidável série 400	10-14	2	Boa

De acordo com Tucker (2010), a maioria dos pesquisadores é favorável à utilização de aço inoxidável ferrítico como suporte metálico. Aços ferríticos devem conter no mínimo 10,5% em peso de Cr, para formar uma camada de óxido de cromo contínua e não mais que 26% em peso desse mesmo elemento para evitar a existência da fase rígida sigma. A condutividade elétrica relativamente alta da camada protetora de óxido de cromo é de crítica importância, sobretudo, para manutenção de uma resistência de contato aceitável na interface metal-anodo. Os elementos de liga frequentemente incluem Ni, Mo, Si, Ti e Al, além de outros para melhorar várias propriedades físicas. Os aços ferríticos apresentam diversas propriedades que lhe conferem vantagens para aplicação como suporte mecânico de projetos de PaCOS. Estes aços são baratos (conforme mostrado na Tabela 4), produzem filme contínuo de camada condutora de óxido de cromo e podem ter vidas úteis muito longas nas temperaturas de operação das PaCOS.

Em muitas outras aplicações, aço inoxidável ferrítico é usado basicamente como componente mecânico. Nestes casos a integridade da camada protetora não é uma preocupação crucial embora a formação de carepa e sua defoliação exponha a superfície desprotegida do metal base que então se oxida para renovar a camada protetora. No entanto, como um suporte metálico de PaCOS, o aço inox é também um componente elétrico, coletor de corrente dos eletrodos. A corrente passa entre o anodo e o suporte metálico através da camada de óxido de cromo. Sendo assim, a descamação não poderia ser tolerada uma vez que levaria a uma desconexão elétrica da área eletroquimicamente ativa, provocando falhas no equipamento.

Outra consideração a ser feita é que embora o óxido de cromo seja altamente condutor eletrônico, ele é o material de menor condutividade no percurso elétrico que os portadores de carga seguem na interface eletrodo-eletrólito. Além disso, a formação de camadas espessas de óxido de cromo pode introduzir aumento significativo na resistência elétrica da pilha a combustível (TUCKER, 2010).

Tucker (2010) através de sua revisão bibliográfica, cita um trabalho em que uma camada de eletrólito composta por ZEI processada por spray assistido por plasma foi aplicada a suportes metálicos porosos de NiCrAlY preparados por estampagem. A excelente resistência à oxidação da liga de NiCrAlY permitiu operações até 900 °C, com razoável desempenho apesar de uma espessura considerável do eletrólito. O autor também menciona que vários grupos de pesquisadores vinham usando Ni puro e poroso como suporte metálico, no entanto, o alto custo do Ni, fraca compatibilidade do seu CET com o do eletrólito, a baixa tolerância a ciclos redox e a susceptibilidade à coqueificação e contaminação por enxofre impõem fortes limitações à sua utilização como suporte metálico.

Um estudo de sobrepotencial anódico comparando Ni puro e uma variedade de suas ligas contendo 10% em peso de elementos de liga revelou que uma liga a base de Ni-Fe exibiu o melhor desempenho. A adição de mais ferro ao Ni melhora a compatibilidade do CET com a do eletrólito e reduz o custo do material. Ligas com composições variáveis de Fe-Ni foram estudadas e dentre elas as com proporção de 1:1 em peso foram descobertas apresentar o CET mais compatível (TUCKER, 2010).

Henne (2007) cita que visando a aplicação em Unidades Auxiliares de Geração de Energia (UAGE), pesquisas com a participação de fabricantes de automóveis foram direcionadas para PaCOS-SM, tendo os aços inoxidáveis ferríticos sido os materiais utilizados como chapas conformadas por estampagem. Assim, partes porosas desses aços inoxidáveis fixadas a uma chapa inferior (interconector) servem como substratos e distribuidores de gases sobre os quais o anodo, eletrólito e catodo são sucessivamente depositados por spray assistido por plasma em um projeto apropriado de pilha a combustível (Figura 5).

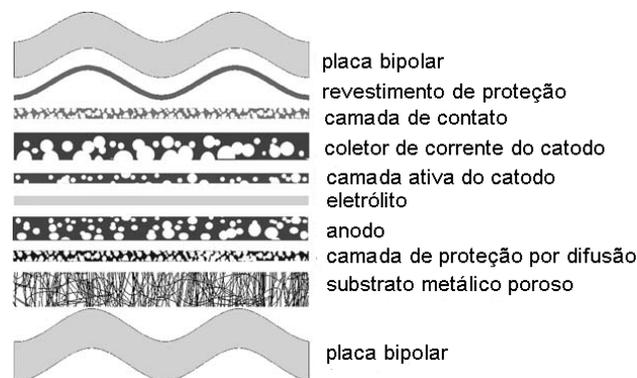


Figura 5: Esquema de um projeto de PaCOS-SM em multicamadas (adaptado de HENNE, 2007).

Todavia, desde o princípio foram encontrados alguns problemas com este projeto. Um deles é a planicidade dos componentes antes e após as deposições, pelo fato do eletrólito e os outros componentes apresentarem uma tolerância muito baixa contra deformação. Portanto, as tensões devido à laminação e estampagem das chapas de aço ferrítico devem ser diminuídas tanto quanto possível. Outro problema é decorrente da interação entre o material do anodo e o substrato. Com anodos padrões de Ni/ZEI a interdifusão mútua e rápida de Ni do anodo e de Fe e Cr do substrato ocorrerão durante a operação. Dessa forma surgirão novas fases menos estáveis e menos condutoras. Devido à presença do Ni, também acontecerão mudanças no substrato ferrítico para a liga austenítica com um aumento considerável do CET (HENNE, 2007).

Uma outra consideração muito importante a ser feita na escolha do material metálico é a natureza do combustível utilizado. Como o metal servirá como suporte para o anodo, acredita-se que o conhecimento prévio sobre o comportamento do material componente em contato com hidrocarboneto combustível ou etanol poderá servir como subsídio na seleção da composição apropriada para o substrato metálico.

O desenvolvimento de pilhas a combustível de oxidação direta, dispositivos que usam hidrocarbonetos diretamente sem reforma, podem ter conseqüências importantes na sua comercialização. O que dificulta a oxidação direta nas PaCOS é a tendência do anodo que contém Ni catalisar a formação de carbono. Uma solução alternativa seria o emprego de elementos que evitem catalisar a formação da ligação entre carbonos C-C sendo, portanto, mais resistentes à formação de coque. Gorte e Vohs (2002) escolheram examinar anodos de composições similares aos “cermets” Ni-ZEI substituindo, porém, o Ni cataliticamente ativo por Cu que é cataliticamente inerte à formação de depósitos de carbono. A incorporação de Cu - que tem condutividade eletrônica muito superior a de qualquer óxido nas condições de operação da pilha - junto à céria (óxido de cério), que é excelente catalisador para oxidação de hidrocarbonetos, possibilitou a obtenção de resultados razoáveis para a oxidação de vários hidrocarbonetos como combustíveis (GORTE e VOHS, 2002).

Cimentti e Hill (2009b) através de sua revisão bibliográfica relatam que as principais limitações dos anodos de Cu/CeO₂ estão na fraca sinterização do Cu decorrente do seu baixo ponto de fusão (1084 °C), e a estabilidade térmica da céria. Para aumentar a estabilidade e atividade desses anodos os autores citam um artigo (KIM *et al.*, 2005) no qual o metal Cu foi substituído por ligas de Ni-Cu, porém somente altas concentrações de Cu (80%) foram suficientes para evitar a deposição do

carbono. Os autores também mencionaram outro artigo (LEE *et al.*, 2004) em que o Cu ao ser substituído pela fase bimetálica Cu-Co, o anodo apresentou melhor desempenho com aceitável estabilidade à coqueificação. Deve ser ressaltado que estes resultados foram obtidos para análise de anodos Cu-Co(70%)/CeO₂ em PaCOS que utilizaram metano como combustível (CIMENTI e HILL, 2009b).

Em outro trabalho realizado por CIMENTI e Hill (2010), os autores citam que a utilização direta de etanol vem sendo analisada por outros pesquisadores sobre algumas composições de anodo tais como Ni/ZEI, Ni/CDG e Fe-Ni/ZrO_{2(0,1)}-Sc₂O_{3(0,9)}. Neste mesmo artigo os autores propuseram o estudo de anodos de Ni/CeO₂, Cu/CeO₂, Cu-Co/CeO₂, Ni/CDZ e Cu/CDZ (onde CDZ ou ZDC = Zr_{0,35}Ce_{0,65}O_{2-δ}; óxido de cério dopado com zircônia) com o propósito de avaliar o desempenho e estabilidade desses materiais em PaCOS operada diretamente com etanol. O CDZ foi considerado por melhorar a estabilidade térmica, a compatibilidade com o eletrólito e a condutividade dos íons de oxigênio quando comparada com a céria não-dopada. Os resultados revelaram instabilidade dos anodos contendo Ni e Fe devido à coqueificação e subsequente delaminação deste eletrodo. Já os anodos a base de céria apresentaram melhor estabilidade à coqueificação embora a pilha tenha apresentado um menor desempenho (CIMENTI e Hill, 2010).

Venâncio *et al.* (2008) em seu trabalho de pesquisa verificaram que anodo constituído de Cu-CeO₂/ZEI apresentou-se totalmente isento da deposição de carbono, após ser submetido à realização de testes de desempenho eletroquímico em PaCOS operada com etanol mostrando-se, portanto, ter potencial para ser empregado na oxidação direta deste combustível.

2.4 - Aços Ferríticos

Alguns elementos de liga entre os quais Cr, Mo, W, V, Al, Si, Nb e Ti estabilizam a ferrita (Fe α) através da elevação da temperatura A₃ (transformação polimórfica de ferrita em austenita) mostrada no diagrama de fases de um aço inox na Figura 6.

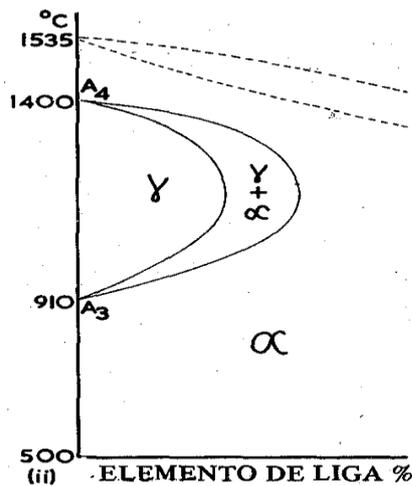


Figura 6: Efeito de elementos de liga que tendem a estabilizar a ferrita (Cr, W, Mo, V, Al e Si) nas temperaturas A_3 e A_4 (HIGGINS, 1992).

Desses elementos, os conhecidos como metais de transição (Cr, Mo e W) são formadores de carbonetos muito estáveis, o que facilita a precipitação do carbono na forma de carbonetos. Com isso, os átomos de carbono não permanecem em solução sólida, o que contribui para restringir o campo de existência da austenita (TELLES, 2003), (HIGGINS, 1982).

De um modo geral, os aços ferríticos têm um teor de Cr superior a 14% em peso e como exemplo podem ser citados o 441(18%), 442 (20%), 444(20%) e o 446 (27%). Tendo-se em vista que a corrosão é também devida à formação de óxidos de cromo, a resistência é, principalmente boa em meios oxidantes. A temperatura-limite de início de oxidação intensa é tanto mais alta quanto maior for a quantidade de cromo no aço. Na Tabela 5 abaixo, pode-se comparar os valores para o ar e para atmosferas sulfurosas (TELLES, 2003).

Tabela 5: Valores de temperatura de início de formação de carepas para alguns tipos de aço (TELLES, 2003).

Temperaturas de início de formação de carepas				
% de Cr	Tipos de aços	Ao ar	Atmosferas sulfurosas	
			Oxidantes (SO_2, SO_3)	Redutores (H_2S)
12	410, 410S	750	680	650
12 + Al	405	810	720	700
16 e 17	430, 440	850	820	800
27	446	1.170	1.020	950

Os aços ferríticos também podem ser empregados em serviço com hidrogênio, mesmo em elevadas pressões e temperaturas, conforme mostram as “curvas de Nelson” da Figura 7. Através desta Figura verifica-se que a resistência é tanto melhor quanto maior é a quantidade de Cr no aço (TELLES, 2003).

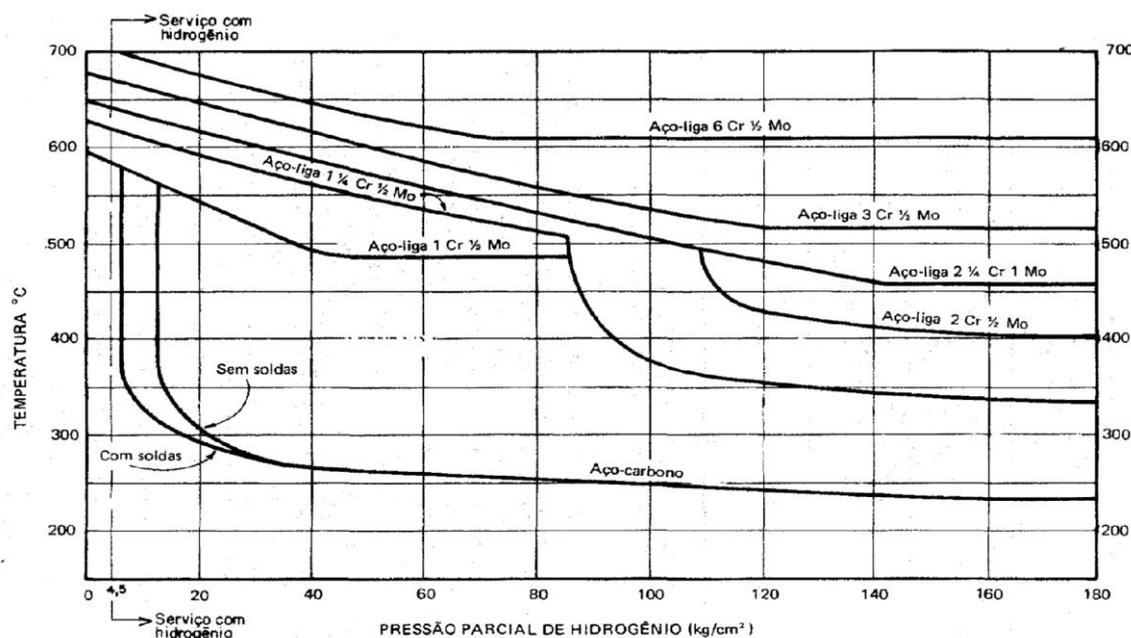


Figura 7: Curvas de Nelson - resistência dos aços à corrosão pelo hidrogênio (cada material é aceitável na região abaixo ou à esquerda da respectiva curva) (TELLES, 2003).

Por outro lado, em todos os aços com quantidade de Cr superior a 17%, deve-se atentar para possibilidade de aparecimento da fase sigma (σ) quando são aquecidos por algum tempo entre 560 e 900°C. Assim, enquanto que num aço ferrítico com 26% de Cr essa fase pode ser formada em 10h, a 650 °C esse tempo se reduz a 10 min com 35% de Cr. Esta fase sigma fragiliza gravemente os aços podendo a peça partir-se em estilhaços por uma simples queda. Embora esse fenômeno seja causado pela exposição a temperaturas elevadas, o comportamento frágil normalmente só se manifesta em temperaturas abaixo de 260 °C (TELLES, 2003).

De acordo com Hosseini *et al.* (2015), embora aços ferríticos tais como AISI 430, Crofer 22 APU, E-brite, ZMG 232 sejam promissores como interconectores, eles ainda sofrem severa oxidação em temperaturas intermediárias de operação (650 - 800 °C) para a vida útil esperada de 40.000h em aplicações de PaCOS. O crescimento contínuo da camada de óxido, principalmente de cromo (Cr_2O_3) com menor condutividade elétrica em relação aos outros componentes da pilha a

combustível, aumenta a resistência elétrica da pilha e a possibilidade de desprendimento devido a incompatibilidade do CET entre a camada de óxido e o substrato metálico. Um outro problema crítico relatado é a evaporação de espécies voláteis ricas em cromo tais como CrO_3 ou $\text{Cr}_2(\text{OH})_2$.

Segundo Frangini *et al.* (2014), ligas que formam óxido de cromo são os materiais mais apropriados para serem utilizados como interconectores em PaCOS-TI, pela combinação da boa condutividade elétrica dessa camada com as propriedades de resistência mecânica, térmica e resistência à oxidação sob as condições operacionais desse tipo de pilha. Assim, ligas especiais com teor superior a 18% de Cr tais como; Ebrite, Crofer 22 APU e ZMG 232 mostram degradação mínima por corrosão com o passar do tempo, devido à formação de uma camada de óxido de cromo contínua e altamente protetora. Mas para aplicação em PaCOS-TI, aços ferríticos do tipo AISI 430 e 441 vem sendo considerados muito mais atraentes principalmente por minimizar custo de fabricação.

Apesar das reconhecidas vantagens dos aços ferríticos para aplicações em PaCOS sob elevadas temperaturas, com o seu crescimento a camada de óxido de cromo pode apresentar porosidade ou mesmo sofrer flambagem. Esses problemas tem origem em tensões compressivas à medida que a camada torna-se bem espessa, podendo com isso apresentar formação de trincas e ainda sofrer um processo de desprendimento. Além disso, em temperaturas superiores à 500 °C há a volatilização de espécies gasosas a base de Cr. Essa volatilização provocará em algumas regiões do material uma diminuição do teor mínimo de cromo necessário para o processo de passivação, ficando o aço menos resistente à corrosão. A volatilização também pode causar envenenamento do catodo, reduzindo substancialmente a eficiência desses tipos de pilhas combustível (ALNEGREN, 2012).

2.4.1 - Elementos de liga presentes na composição de aços inoxidáveis ferríticos

Diversas composições de aços inoxidáveis submetidos a temperaturas elevadas tem sido investigadas, num esforço de diminuir a cinética de crescimento da camada de óxido, aumentar a sua condutividade elétrica, melhorar a adesão óxido/metal e inibir a migração de espécies voláteis de Cr da subcamada de óxido de Cr para a superfície externa. Na sequência são citados alguns elementos de liga e os efeitos por eles causados aos aços inoxidáveis empregados em componentes de PaCOS.

-Mangânês: O Mangânês tem-se tornado um elemento de liga padrão na composição de aços ferríticos empregados em interconectores para PaCOS. O mesmo difunde-se através da camada de óxido de cromo inicialmente formada, resultando numa dupla camada protetora com o espinélio $MnCr_2O_4$ no topo e, uma camada mais interna de Cr_2O_3 . Esse espinélio reduz, consideravelmente, a taxa de evaporação de espécies de cromo além de propiciar um aumento da condutividade elétrica da camada de óxido formada (ALNEGREN, 2012).

-Nióbio: Frequentemente, o nióbio vem sendo adicionado aos aços inoxidáveis ferríticos para melhorar a resistência mecânica a altas temperaturas, resistência à fluência e evitar a ocorrência da sensitização (precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grãos) (SEO *et al.*, 2013).

Juuti *et al.* (2014) citam que aços inoxidáveis ferríticos contendo Nb tem sido desenvolvidos para aplicações que requerem excelentes propriedades mecânicas em elevadas temperaturas de serviço, pelo fato de proporcionar endurecimento por solução sólida. No entanto, altas concentrações desse elemento pode levar à formação de uma microestrutura menos estável, susceptível à precipitação de carbonetos e compostos intermetálicos tais como a fase de Laves. A fórmula típica da fase de Laves é AB_2 (com estrutura hexagonal) sendo aqui representada pelo composto Fe_2Nb . Segundo Seo *et al.*, (2013) a presença do Nb na composição de aços empregados como interconectores tem sido uma das tentativas mais recentes citada na literatura para melhoria de desempenho desse componente. Esses pesquisadores ao estudarem amostras de aço ferrítico (de composição básica; Fe-22Cr-0,5Mn) verificaram que adições entre 0,5 - 4,7% em peso de Nb, reduz a taxa de crescimento da camada de óxido formada em ar ambiente à 800 °C., Isso porque a formação de compostos intermetálicos próximo a superfície do aço afeta a sua cinética de oxidação. Tais compostos, que configuram a fase de Laves, sendo ricos em Fe-Nb não contribuem para a formação de espécies voláteis de Cr à medida que, seus óxidos não evaporam em ar à 800 °C. Sendo assim, para o aço investigado, esses pesquisadores relatam não terem sido observadas nenhuma oxidação anormal ou mesmo oxidação em poros internos, pois o composto intermetálico pode atuar como sítio de bloqueio de difusão.

-Elementos reativos; Várias experiências tem mostrado que a adição de pequenas quantidades de elementos reativos tais como; Y, La, Ce, Hf, dentre outros, ou mesmo

seus óxidos na forma de pequenas partículas aos aços inoxidáveis, reduz a alta taxa de oxidação além de melhorar consideravelmente a adesão da camada de óxido formada sobre a liga metálica. Elementos reativos formam compostos estáveis e refratários com o S e evitam a sua migração e segregação interfacial. Os íons desses elementos que tem muita afinidade por oxigênio, ao migrarem através dos contornos de grãos da camada de óxido bloqueiam esses sítios de difusão e a formação de cátions de Cr inibindo, dessa forma, o transporte de Cr para superfície externa da camada.

Revestimentos contendo óxidos de elementos reativos (OER) também podem melhorar efetivamente a adesão entre o óxido-metal, reduzir a espessura da camada de óxido diminuindo, portanto, a resistência específica por área (REA) do aço além de melhorar a condutividade do óxido e a superfície de contato meta/óxido (SHAIGAN *et al.*, 2010).

-Cobre: Além de conferir aumento na resistência à corrosão de aços inoxidáveis o Cu é considerado um dos principais elementos de liga para propiciar endurecimento por precipitação com concentrações superiores a 0,3%. Para a metalurgia além desses efeitos, a adição de Cu à matriz ferrítica melhora a compressibilidade e ativa a formação de uma fase líquida transiente servindo, dessa forma, como um aditivo que ativa os processos de sinterização. A presença desse elemento também é benéfica por compensar possíveis retrações no volume do material sinterizado. O Cu ajuda ainda na passivação da superfície de aços inoxidáveis conferindo-lhes resistência ao ataque químico por substâncias à base de cloro. Na literatura há relatos sobre a contribuição do Cu na melhoria da resistência à corrosão de aços inoxidáveis porosos (MAY e SCHETKY, 1982), (UZUNSOY, 2007).

2.5 - Formação de óxidos com estrutura do espinélio

Espinélios consistem numa classe de materiais cerâmicos representada através da fórmula geral AB_2X_4 na qual A e B são cátions de metais bi, tri ou quadrivalentes que ocupam sítios tetraédricos ou octaédricos e X um ânion bivalente, normalmente o oxigênio, que forma uma rede com estrutura cúbica conforme mostrado na Figura 8 (HOSSEINI *et al.*, 2014).

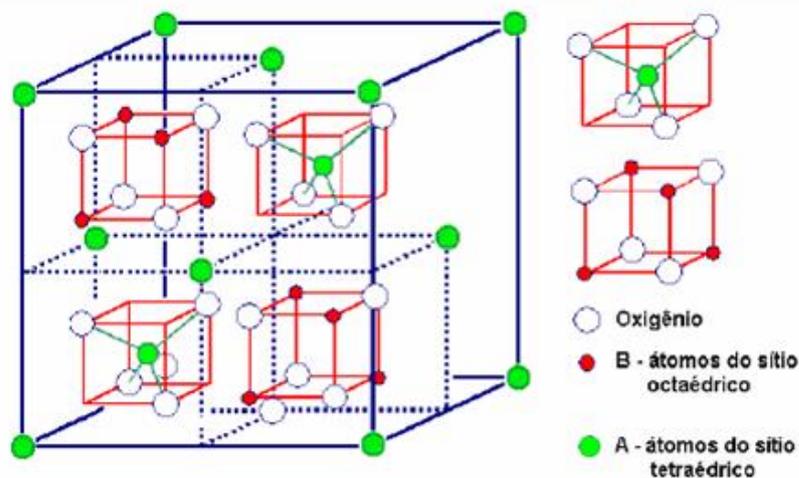


Figura 8: Estrutura geral do espinélio (adaptado de WU e LIU, 2010).

A classe de materiais conhecida como espinélios vem atraindo considerada atenção nos últimos anos. Dependendo da escolha do metal a ocupar o sítio (A) ou o sítio (B) e suas proporções, esses materiais podem ser bons condutores eletrônicos e apresentar coeficiente de expansão térmica bastante similar ao de um substrato de aço inoxidável ferrítico e dos demais componentes de uma PaCOS, tal como anodo e catodo (SHAIGAN *et al.*, 2010).

Esses materiais vem sendo muito utilizados em interconectores, visando a melhoria de suas propriedades. Nesse sentido, a aplicação de revestimentos protetores à base espinélio propiciam aumento na condutividade elétrica além de limitar a taxa de crescimento da camada de óxido de cromo e a evaporação do Cr. Tendo em vista esse propósito, estudos realizados apontam os espinélios $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$, $(\text{Cu,Mn})_3\text{O}_4$ e $(\text{Cr,Mn,Co})_3\text{O}_4$ como os candidatos mais promissores. Dentre esses, espinélios, aqueles formados à base de Mn e Co são os que exibem melhor resistência à oxidação. Em relação à condutividade elétrica os sistemas que apresentam os maiores valores são o MnCO_2 (60 Scm^{-1} a $800 \text{ }^\circ\text{C}$) e $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ (225 Scm^{-1} a $750 \text{ }^\circ\text{C}$) (EBRAHIMIFAR e ZANDRAHINI, 2011).

2.6 - Corrosão em temperaturas elevadas

A grande maioria dos metais empregados industrialmente, bem como suas ligas, são susceptíveis a sofrer corrosão ao serem expostos a algum agente oxidante como, por exemplo, oxigênio, enxofre, halogênio, vapor d'água, dentre outros.

O material metálico em contato com a atmosfera oxidante corrói-se quimicamente pela transferência direta dos elétrons entre os seus átomos e os do meio oxidante. Considerando-se que a reação se dá com o oxigênio, formam-se íons M^{n+} e O^{2-} , que passam a constituir um óxido cristalino que recobre o metal base tal como uma película. As características dessa película serão determinantes na evolução do processo de oxidação; daí, a relevância do estudo de como se dá a sua formação e crescimento, em função das características do meio corrosivo além do tempo de exposição.

Ao ser formada uma camada compacta de óxido numa superfície metálica exposta a um meio oxidante, faz-se necessário um mecanismo de difusão através da mesma para que ocorra o seu crescimento. Sendo assim, a taxa de oxidação dependerá da velocidade com que os reagentes se difundem através dessa película formada.

Com base na literatura, considera-se que o processo de oxidação envolve o transporte de íons e de elétrons através da película, portanto, a corrosão vai depender das conduções iônica (catiônica e aniônica) e eletrônica.

A condução iônica pode ocorrer das seguintes formas:

- O ânion (O^{2-}) difundindo-se através do óxido no sentido do metal;
- O cátion metálico (M^{n+}), difundindo-se pelos óxidos no sentido do oxigênio;
- Difusão simultânea de ambos, cátion e ânion

Sabe-se que a difusão catiônica ocorre mais frequentemente que a aniônica haja vista que, o íon metálico é geralmente muito menor que o íon oxigênio podendo, por essa razão, atravessar com maior facilidade a rede cristalina do óxido. Esse fato foi atestado com algumas experiências realizadas por Wagner e Pfeil (1933, *apud* GENTIL, 2003) que comprovaram a predominância da difusão catiônica.

Uma outra observação importante é que, a tendência de um metal formar um revestimento de óxido protetor pode ser associada a um parâmetro simples conhecido como razão de Pilling-Bedworth conforme a Equação 1:

$$R_{P-B} = \frac{MO \cdot \rho_M}{nAM \cdot \rho_O} \quad (\text{Equação 1})$$

onde:

MO = peso molecular do óxido (com fórmula M_aO_b e massa específica ρ_O),

AM = peso atômico do metal com massa específica ρ_M

n = número de átomos metálicos (não divalentes) na fórmula molecular do óxido.

Analisando-se a Equação 1, verifica-se que R_{P-B} é basicamente a razão entre o volume de óxido produzido e o volume de metal consumido (SHACKELFORD, 2008). Para metais que possuem razões inferiores à unidade ($R_{P-B} < 1$), a película de óxido tende a ser porosa e não protetora, sendo insuficiente para cobrir todo o substrato metálico. Se esta razão for maior do que 2, provavelmente existem grandes tensões compressivas na película, fazendo com que o revestimento se curve e desprenda, num processo conhecido como esfoliação, expondo continuamente a superfície do metal base ao meio agressor (SHACKELFORD, 2008).

Todavia, para razões R_{P-B} igual ou ligeiramente maior que 1, o óxido tende a ser protetor, configurando a condição ideal. Alguns valores desta relação para os metais mais usuais são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Razão de Pilling - Bedworth para diversos óxidos metálicos (SHACKELFORD, 2008).

Óxidos protetores	Óxidos não-protetores
Be—1,59	Li—0,57
Cu—1,68	Na—0,57
Al—1,28	K—0,45
Si—2,27	Ag—1,59
Cr—1,99	Cd—1,21
Mn—1,79	Ti—1,95
Fe—1,77	Mo—3,40
Co—1,99	Hf—2,61
Ni—1,52	Sb—2,35
Pd—1,60	W—3,40
Pb—1,40	Ta—2,33
Ce—1,16	U—3,05
	V—3,18

Através dos dados exibidos nessa tabela observa-se que os óxidos protetores possuem R_{P-B} entre 1 e 2, enquanto que os não-protetores menores que 1 e maiores que 2. No entanto, existem exceções como a prata e o cádmio. Isto se deve ao fato de que além da razão R_{P-B} outros fatores também influenciam na resistência à oxidação conferida pela película tais como; grau de aderência entre a película e o metal, coeficientes de expansão térmica similares, ponto de fusão relativamente alto em comparação ao metal além de boa plasticidade em temperaturas elevadas. (SHACKELFORD, 2008), (CALLISTER, 2002).

2.6.1 - Cinética de Oxidação

Do ponto de vista da engenharia, a velocidade na qual os metais e ligas metálicas se oxidam é muito importante, uma vez que em muitos casos ela é que determina a vida útil dos equipamentos. A cinética de oxidação é normalmente medida e expressa sob a forma de aumento de peso por unidade de área em função do tempo.

Estudos de oxidação efetuados em diversos materiais metálicos permitiram verificar que a taxa de oxidação pode seguir várias leis empíricas, sendo as mais comuns representadas na Figura 9 (SMITH, 1998).

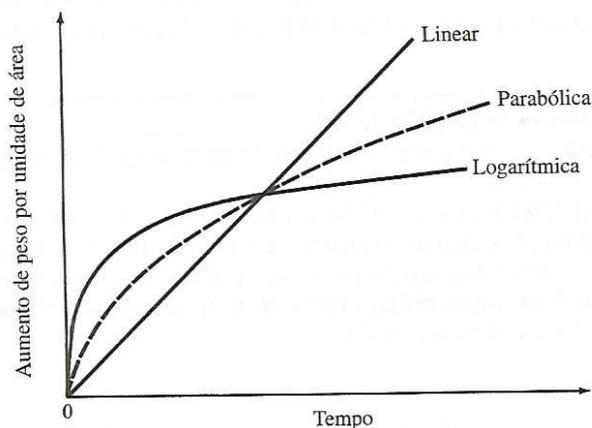


Figura 9: Leis cinéticas de oxidação (SMITH, 1998).

Dentre as três leis apresentadas a mais simples para a velocidade de oxidação é a lei linear definida pela Equação 2:

$$\Delta m / A = K_L \cdot t \quad \text{(Equação 2)}$$

onde:

$\Delta m / A$ = aumento de massa por unidade de área

K_L = constante da lei linear

t = tempo de exposição ao meio corrosivo

O comportamento à oxidação do tipo linear ocorre em metais que formam camadas de óxido porosas ou que se esfoliam ($R_{P-B} < 1$ ou $R_{P-B} > 2$). Nessas circunstâncias, o oxigênio sempre estará disponível para a reação com a superfície metálica não protegida, em uma taxa basicamente constante conforme descrito na

Equação 2 visto que, o óxido não atua como barreira á reação (SHACKELFORD, 2008), (CALLISTER, 2002).

Nos casos em que a película formada é muito tênue e pouco permeável, ou quando a oxidação se dá em temperaturas relativamente baixas (próximas da temperatura ambiente) verifica-se a lei logarítmica. Essa cinética ocorre geralmente na oxidação inicial de muitos metais, tais como: Fe, Zn, Ni, Al, que se oxidam rapidamente no início e depois lentamente, tornando-se a película praticamente constante, ou seja, sem experimentar aumento de espessura (GENTIL, 2003).

Um outro caso também explicitado na Figura 9 acima refere-se a lei de crescimento parabólico definida pela Equação 3:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = K_p t \quad (\text{Equação 3})$$

onde:

Δm = mudança de massa devido a oxidação

A = área da amostra sujeita a oxidação

K_p = constante da lei parabólica

t = tempo de oxidação

Este comportamento foi explicado através da teoria de oxidação proposta por Wagner (1933, *apud* GENTIL, 2003), na qual a difusão de íons ou a migração de elétrons através da camada de óxido em formação limita a velocidade das reações de corrosão (GEMELLI, 2001). O aumento da espessura da película de óxido resulta em maior distância a ser percorrida pelos reagentes envolvidos, implicando numa redução da força motriz para difusão de suas espécies químicas (MIGUEL-PÉREZ *et al.*, 2012).

Essa cinética de oxidação é observada geralmente em metais cuja relação entre os volumes de óxido formado e do metal consumido é maior do que a unidade, ou seja, os que formam películas protetoras pouco porosas tais como: Fe, Cu, Ni, Cr, Co, em temperaturas elevadas. Com o aumento da temperatura a película fica mais espessa, dificultando a difusão iônica e a eletrônica (GENTIL, 2003).

Em um trabalho de autoria de MOLIN *et al.* (2010), é mencionado que o processo de oxidação em aços densos empregados como placas separadoras em PaCOS segue normalmente a Lei de Wagner, sendo o ganho de massa correspondente à camada de óxido formada na superfície do aço. No entanto, quando

aços inoxidáveis porosos são utilizados, a área real sujeita a oxidação é difícil de ser quantificada devido a existência de poros. Nesses casos considera-se uma área aparente que, embora seja diferente da área real exposta ao ataque é frequentemente adotada para normalizar o ganho de massa.

Essa consideração tem respaldo no relato de Bautista *et al.* (2008) pois, dependendo da temperatura e das condições de exposição os poros atuam como porosidade aberta ou fechada a passagem do oxigênio. Se por um lado a porosidade aumenta significativamente a área real do metal base exposto ao ataque, tornando o ganho de massa por unidade de área aparente extremamente maior, por outro, a formação de óxidos sob altas temperaturas tende a bloquear os pequenos poros e diminuir as irregularidades dos poros maiores, a ponto de reduzir significativamente a área real exposta.

Na Figura 10 são mostrados dados de testes de oxidação realizados em amostras não porosas de aço ferrítico (70Fe30Cr) junto com duas amostras comerciais da liga Crofer 22 APU (cada uma obtida de lotes distintos de fabricação; de primeira e de segunda fusão) fornecidos pela ThyssenKrupp) e uma amostra comercial da liga ZMG 232 (fabricada pela Hitachi Metals) (ANTEPARA *et al.*, 2005).

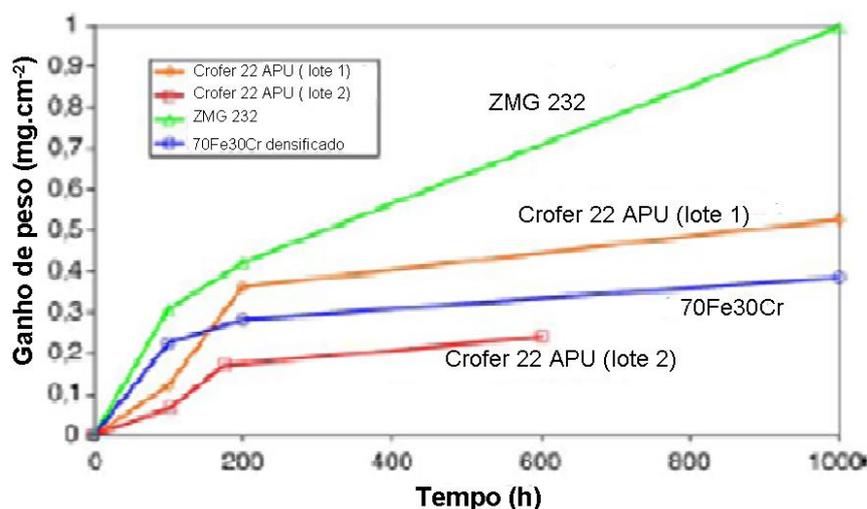


Figura 10: Ganho de massa para amostras das ligas Crofer 22 APU, ZMG 232 e 70Fe30Cr não porosas oxidadas ao ar à 800 °C (ANTEPARA *et al.*, 2005).

Observa-se nesta Figura que a amostra de composição 70Fe30Cr (densificada por metalurgia do pó para valores acima de 90% da densidade teórica) mostrou um bom desempenho em atmosfera oxidante à medida que ela tinha um alto teor de cromo. O melhor resultado, entretanto, foi obtido para a liga Crofer 22 APU

pertencente ao lote 2 (menor nível de impurezas) apesar do seu teor de cromo ser menor.

Na Figura 11 são mostrados juntos dados de testes de oxidação realizados nas mesmas amostras da Figura 10 com amostras porosas de aço com 70Fe30Cr. à 800 °C.

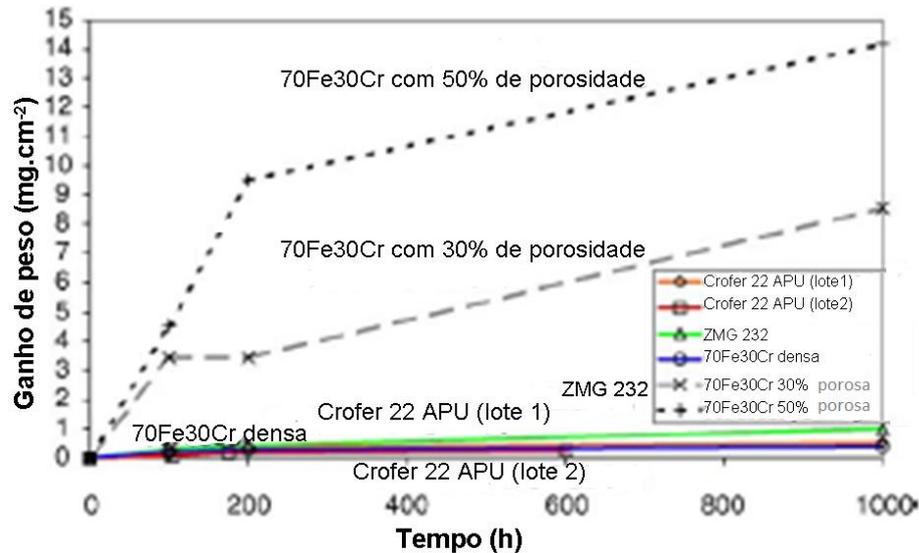


Figura 11: Ganho de massa para amostras das ligas Crofer 22 APU, ZMG 232, 70Fe30Cr densas e 70Fe30Cr porosa oxidadas ao ar à 800 °C (ANTEPARA *et al.* 2005).

Molin *et al.* (2008) ao estudarem um aço inoxidável do tipo AISI 430 relatam que em sua forma original a espessura da camada de óxido (ou ganho de massa por unidade de área) é a medida em função do tempo de oxidação que descreve a formação de camada de óxido na superfície do metal. A taxa de oxidação em alta temperatura é normalmente limitada pela difusão de cátions do volume do aço para sua superfície, fazendo com que a oxidação seja descrita pela lei de taxa parabólica definida na Equação 3 acima. Entretanto, dada a dificuldade de se determinar a área superficial de amostras porosas sujeitas a oxidação, também pode-se adotar como critério o ganho de massa em relação à massa inicial, que também pode ser expresso em porcentagem. Dessa forma apresenta-se a lei de taxa parabólica modificada através da Equação 4:

$$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)^2 = K_p t \quad (\text{Equação 4})$$

onde:

m_0 = massa inicial da amostra.

Nesse trabalho de Molin *et al.*, (2008) amostras de aço inoxidável do tipo AISI 430 foram submetidas à análises termogravimétricas cíclicas nas temperaturas de 400 °C e 800 °C em ar e atmosfera com 97% H_2 -3% H_2O durante um tempo pré-determinado. Para essas temperaturas, a de 400 °C é a máxima temperatura em que amostras com camadas cerâmicas depositadas geralmente experimentam decomposição de resíduos orgânicos. A de 800 °C é a temperatura de trabalho típica de uma PaCOS-TI além de ser a mais amplamente considerada para a avaliação de aços inoxidáveis densos [Molin *et al.*, 2009], (Molin *et al.*, 2008). Portanto, essa temperatura permite a comparação de propriedades entre aços inoxidáveis 430L densos e porosos. O desempenho das PaCOS suportadas por metais porosos foi avaliado mesmo em temperaturas mais elevadas (da ordem de 900 °C), no entanto, provavelmente, a temperatura de 800 °C limita operações de longo prazo. O tempo total das medidas de termogravimetria foi abaixo de 350 h. O ganho de massa das amostras durante este tempo foi relativamente alto, sendo assim, caracterizações posteriores foram desprezadas. Para oxidação em ar e hidrogênio umidificado as amostras foram sinterizadas a 1000 °C durante 4 horas. O valor de porosidade encontrado para estas amostras foi de aproximadamente 45%. Adicionalmente, o processo de oxidação foi avaliado em hidrogênio umidificado a 800 °C para as amostras sinterizadas (MOLIN *et al.*, 2008).

Os resultados das medidas de análise termogravimétrica feitas a 800 °C por estes pesquisadores são apresentados na Figura 12.

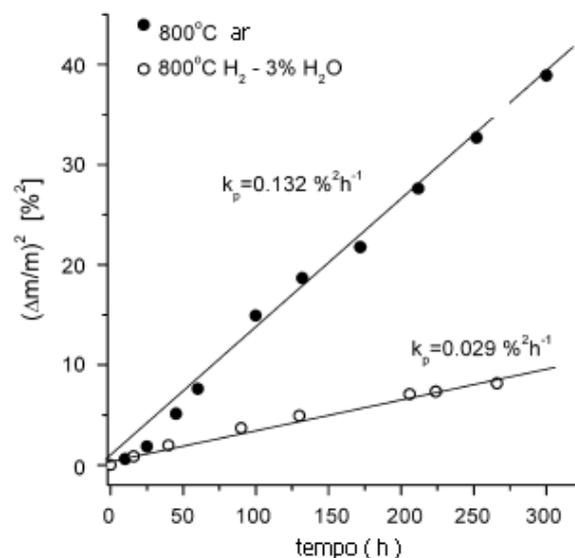


Figura 12: Ganho de massa em função do tempo de oxidação a 800 °C ao ar e em hidrogênio umidificado de amostras de aço do tipo AISI 430 sinterizadas a 1000 °C (MOLIN *et al.*, 2008).

A Figura 12 mostra formação de óxidos em ambas as atmosferas, embora os óxidos gerados sejam diferentes. Oxidação em ar é mais rápida do que em hidrogênio umidificado. O processo de oxidação em ambos os casos obedece a lei de taxa parabólica modificada.

2.6.2 - Análise estrutural por difração de raios X de amostras de aços inoxidáveis submetidas a testes oxidativos

Na figura 13 são apresentados espectros de difração de raios X de amostras aço inoxidável do tipo AISI 430L oxidadas em ar e hidrogênio umidificado estudadas por MOLIN *et al* (2008). Para efeito de comparação é mostrado o difratograma da amostra comercial tal como obtida (sem sofrer processo de oxidação).

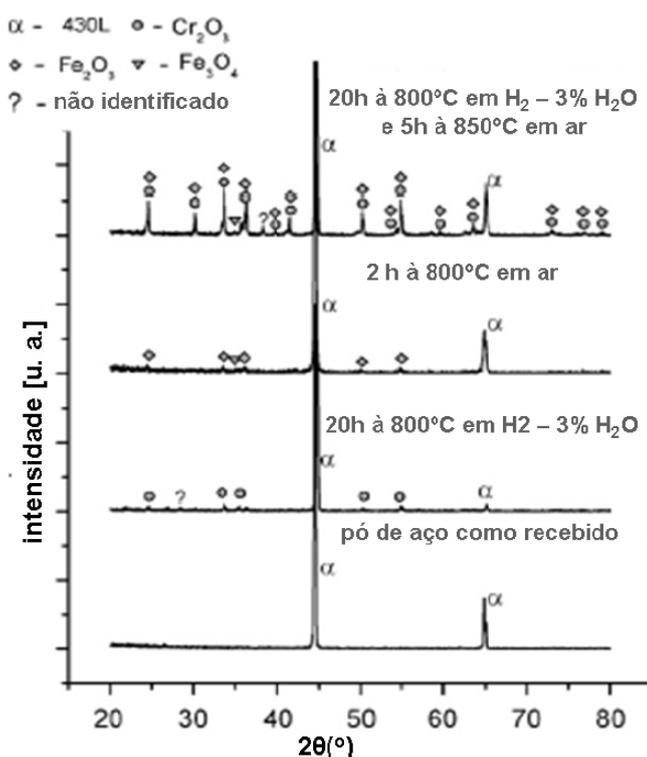


Figura 13: Difrátogramas de raios X de amostras do aço AISI 430 antes e após oxidação em ar e hidrogênio umidificado (adaptado de MOLIN *et al.*, 2008).

Pelo fato das substâncias Fe_2O_3 e Cr_2O_3 apresentarem o mesmo tipo de estrutura, o método de refinamento de Rietveld foi usado para distinguir os tipos de óxidos formados. Em ar, o espectro revela que a camada de óxido é composta principalmente de Fe_2O_3 . Alguns sinais das fases cristalinas $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 podem também ser observadas. Em hidrogênio umidificado, uma camada de óxido de Cr_2O_3 é

formada em maior quantidade sobre a superfície do aço. Esse fato também pode ser evidenciado pela coloração obtida. Amostras oxidadas em ar apresentam coloração preta enquanto as oxidadas em hidrogênio umidificado com umidade são verdes. MOLIN *et al.* (2008) através de sua revisão bibliográfica mencionam que a formação de óxido de ferro em ar está em contradição com resultados obtidos para aço 430L denso. Neste caso, somente o óxido de cromo é formado tanto em ar quanto em hidrogênio umidificado. Comportamento diferente de aços porosos pode estar relacionado à elevada área superficial específica, que é disponível para oxidação. A reserva de cromo no volume do aço é provavelmente insuficiente para fornecer a quantidade necessária de cromo para os processos de oxidação. Portanto, outros óxidos, isto é, óxidos de ferro podem ser também formados. No caso de aço denso o teor de cromo de cerca de 16 - 18% em peso assegura a formação de proteção de óxido de cromo contínuo (MOLIN *et al.*, 2008).

Sotomayor *et al.* (2013) ao submeterem amostras porosas de aço 430L a testes oxidativos à 800 °C em ar ambiente, verificaram que há predominância de Fe_2O_3 e Cr_2O_3 desde 24 h até cerca de 496h (aproximadamente 19 dias) de oxidação (Figura 14).

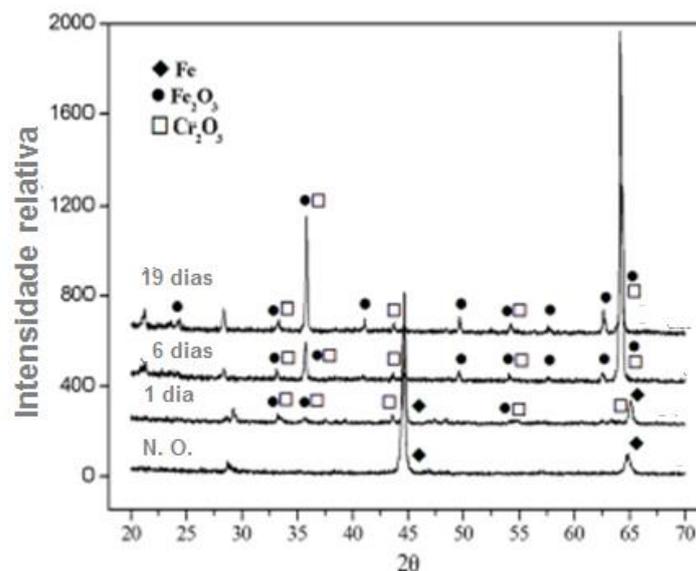


Figura 14: Difratoformas de raios X sobre a superfície de amostras porosas de aço 430L não oxidada (N.O.) e tratadas a 800 °C em diferentes tempos de oxidação (SOTOMAYOR, *et al.* 2013).

No estudo realizado por Bautista *et al.* (2008) a presença das fases $\text{Fe}\alpha$, Fe_2O_3 , e $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ também é verificada em amostras porosas do aço do tipo AISI 409LNb com 48h de oxidação a 800 °C em ar ambiente, conforme mostrado na

figura 15 (a). Esses pesquisadores relatam que existência de picos nitidamente mais intensos de hematita a 1225 °C em relação a 1250°C no aço AISI 409LNb, está associada a formação de óxidos menos protetores sobre superfícies mais porosas. A evidência também de picos mais intensos desses óxidos a 1275 °C é considerada como consequência da perda de cromo que ocorre em regiões mais externas do aço durante o processo de sinterização. Já para o aço AISI 434L oxidado sob as mesmas condições, verifica-se a formação de camadas mais protetoras tais como óxido de cromo além de óxidos mistos de Fe e Cr (Figura 15 (b)), não sendo detectada nenhuma fase de hematita. Segundo esses pesquisadores, tais resultados estão associados à composição química (Tabela 7) e o nível de porosidade decorrente das temperaturas de sinterização dessas amostras sob vácuo. A maior porosidade obtida a 1225 °C favorece a formação de óxido de cromo. Também é mencionado que o fato do aço AISI 434L ter maior teor em peso de Cr e maior quantidade de elementos de liga torna a sua estrutura mais distorcida, podendo dificultar a difusão do Fe na liga.

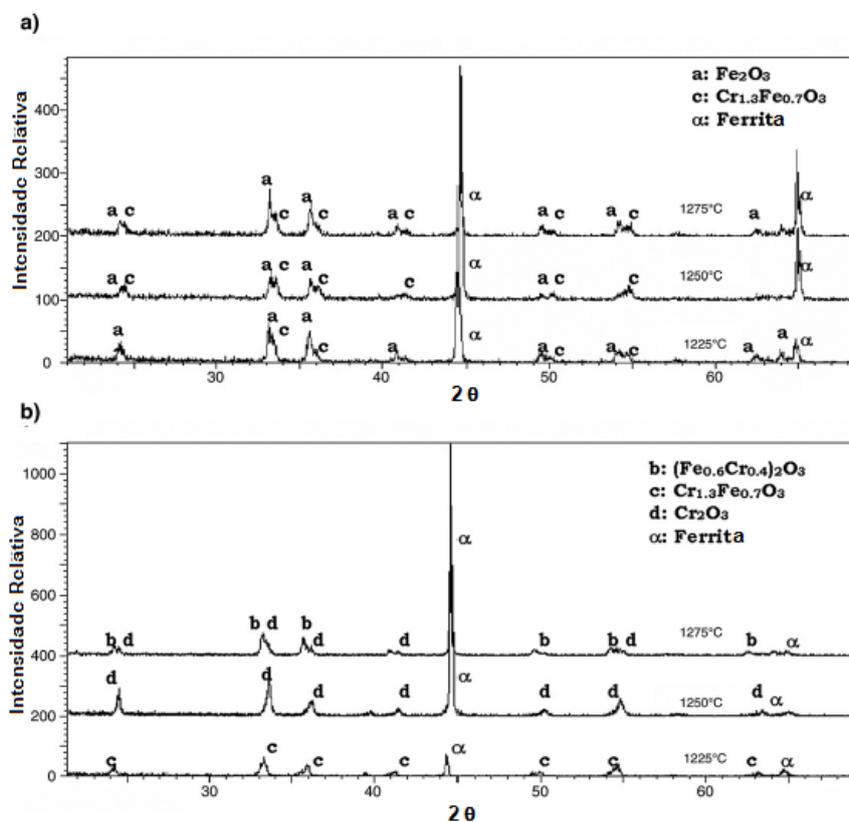


Figura 15: Difratogramas de raios X correspondentes aos aços inoxidáveis do tipo AISI (a) 409LNb e (b) 434L sinterizados em diferentes temperaturas, após 48 h de oxidação à 800 °C (BAUTISTA *et al.*, 2008).

Tabela 7: Composição química de aços inoxidáveis porosos do tipo AIS 409LNb e 434L (BAUTISTA *et al.*, 2008).

Aço do tipo AISI	Constituintes (% em peso)						
	Cr	Mo	Si	Nb	Mn	C	Fe
409LNb	11,31	-	0,96	0,54	-	0,01	remanescente
434L	16,73	1,09	0,80	-	0,21	0,02	remanescente

2.7 - Processos de produção

Convencionalmente, os componentes de PaCOS tem sido fabricados por inúmeros métodos dentre os quais: processamento de barbotinas incluindo colagem de fita e serigrafia seguidos de etapas de sinterização. Uma família de processos que há algum tempo já vem sendo bastante empregada pode ser caracterizada por técnicas de deposição fazendo uso de plasmas ativadas termicamente, isto é, descargas por corrente contínua (CC) e rádio frequência (RF), por aspersão de solução com pós ou ainda síntese e subsequente deposição dos materiais na forma de filmes (HENNE, 2007).

Para a produção de espumas metálicas à base de ferro, os métodos de produção mais utilizados envolvem fundição ou metalurgia do pó. Métodos de fundição são considerados limitados pelo elevado ponto de fusão e pela baixa viscosidade do aço fundido, o que favorece o emprego das técnicas que usam formadores de poros para gerar porosidade no produto final (SCOTT e DUNAND, 2010).

Nos itens a seguir será feita uma abordagem sobre a técnica de metalurgia do pó, método que vem sendo utilizado para a produção dos substratos metálicos porosos conforme encontra-se explicitado na literatura (MOLIN *et al.*, 2010), (KARCZEWSKI, *et al.*, 2015).

2.7.1 - Metalurgia do pó

A metalurgia do pó (MP) é o processo metalúrgico de fabricação de peças metálicas e cerâmicas, a partir de metais e de compostos metálicos na forma de pós reduzidos ao estado pulverulento, o qual distingue-se dos processos convencionais de

fabricação pela ausência de fase líquida ou apenas pela presença parcial desta fase durante o processamento (DELFORGE *et al.* , 2007).

Esta técnica trata-se de um processo de fabricação que permite a produção de peças com formas definitivas ou semi-acabadas dentro de tolerâncias bastante justas, e obtenção de componentes com certas características estruturais e físicas impossíveis de serem obtidas através de qualquer outro processo metalúrgico. Caracteriza-se, também, pela fabricação de peças em grandes quantidades e é um processo que permite um elevado índice de isotropia estrutural, além de possibilitar a fabricação de peças tanto complexas como simples com o mesmo grau de dificuldade. Em princípio, na metalurgia do pó, não há necessidade de operações secundárias e de acabamento posterior (DELFORGE *et al.* , 2007).

A metalurgia do pó pode ser dividida em duas etapas fundamentais: moldagem ou compactação e aquecimento ou sinterização. A compactação se dá pela aplicação de pressão nos pós, por intermédio de punções, no interior de matrizes cujas cavidades correspondem normalmente à forma e dimensões das peças finais e resulta no denominado compactado verde. A sinterização, que é realizada em fornos especiais, geralmente ocorre em temperaturas que variam entre 70% e 80% da temperatura de fusão do metal ou liga metálica considerada, sob condições muito bem controladas de temperatura, tempo e atmosfera ambiente, sendo esta última etapa a que propicia a resistência mecânica e outras propriedades ao material compactado (DELFORGE *et al.* , 2007).

2.7.1.1 - Compactação

A etapa de compactação é normalmente precedida pela mistura de alguns aditivos orgânicos à matéria-prima, possibilitando o seu manuseio, além de contribuir para as propriedades finais da peça sinterizada. Esses compostos incluem os lubrificantes, ligantes ou agentes aglutinantes e formadores de poros, conforme descrição a seguir :

a) Lubrificantes:

A fricção que ocorre entre as paredes da matriz e o pó durante a prensagem é um problema fundamental. À medida que a pressão de compactação aumenta, torna-se mais difícil a ejeção do pó compactado da matriz. Por essa razão, adicionam-se lubrificantes, normalmente polímeros, ao pó antes da prensagem de

modo a facilitar a ejeção e minimizar o desgaste da matriz. Dentre os lubrificantes que vem sendo utilizados para pós a base de ferro podem ser citados: o ácido esteárico, poli-tetraflúor-etileno e mesmo algumas ceras. Há de se considerar que as moléculas dos lubrificantes decompõem-se durante a sinterização deixando, entretanto, alguns resíduos indesejáveis na forma de cinzas (GERMAN, 1998).

b) Ligante:

O ligante é um outro aditivo adicionado aos pós antes da prensagem, para manter a união entre as partículas compactadas, assegurando o formato desejado da matéria-prima antes da sinterização. Durante o aquecimento, o ligante deve ser cuidadosamente eliminado sem gerar contaminação ao produto final. Os ligantes mais comuns empregados para as ligas ferrosas são os estereatos incluindo o ácido esteárico, o estereato de zinco além do etileno-bis-esteramida. O ácido esteárico e etileno-bis-esteramida são bastante eficazes tanto na lubrificação quanto na ligação entre partículas e apresentam a grande vantagem de causar contaminação mínima após a pirólise dos aditivos orgânicos (GERMAN, 1998).

c) Formadores de poros:

Em muitos casos nos quais objetiva-se obtenção de materiais com níveis de porosidade pré-definidos, também é comum acrescentar formadores de poros à matéria-prima. Nesse sentido, a carbamida (uréia) tem sido empregada para criar porosidades abertas em materiais metálicos (SCOTT e DUNAND, 2010).

2.7.1.2 - Sinterização

Uma vez realizada a prensagem da matéria-prima com os aditivos, o compactado verde obtido é então submetido a um processamento térmico no qual o primeiro estágio é conhecido como calcinação. Na calcinação promove-se a remoção dos lubrificantes e outros polímeros utilizados na conformação e união das partículas. Esse processo ocorre porque o polímero é aquecido a uma temperatura onde torna-se instável. Inicialmente, o calor o funde para em seguida quebrar as suas ligações, formando moléculas menores que evaporam (GERMAN, 1998).

A maioria dos lubrificantes funde-se entre 45 e 150 °C mas evapora entre 300 e 500 °C. Logo, há uma faixa de temperatura em que os mesmos encontram-se no estado líquido.

A taxa de aquecimento empregada deve ser lenta durante os rápidos períodos de evaporação, a fim de se evitar danos ao material compactado. Para muitos corpos densos e ainda verdes, a falta de porosidade aberta inibe a evaporação dos polímeros requerendo, portanto, menores taxas de aquecimento. Em fornos avançados de sinterização, atmosfera controlada com fluxo de gás são empregados para auxiliar na remoção dos aditivos orgânicos (GERMAN, 1998).

A atmosfera utilizada é muito importante no processo de sinterização. Tomando-se por exemplo o processamento de pós de ferro, esse elemento químico ao ser exposto ao ar, forma naturalmente um óxido devido a sua forte tendência em reagir com oxigênio, e quanto maior for a temperatura, mais elevada será a taxa de oxidação. Como medida de se evitar a oxidação, pode-se empregar uma atmosfera protetora. Para os pós de ferro e aço processados via metalurgia do pó (MP), a atmosfera deve ser uma variedade de gases tais como nitrogênio (N₂), hidrogênio (H₂), argônio (Ar) ou mesmo fazendo-se vácuo (GERMAN, 1998).

O nitrogênio não é redutor de óxidos e reage com alguns elementos, podendo formar compostos na forma de nitretos alterando as propriedades do material sinterizado. Já o hidrogênio, embora seja um ótimo redutor de óxidos, bom condutor de calor e facilite a remoção de impurezas de oxigênio e vapor d'água, é altamente inflamável e, portanto, a sua utilização representa um grande risco. Sob o ponto de vista científico, o vácuo é considerado o melhor tipo de atmosfera, por viabilizar a sinterização de alguns metais cujos óxidos são dificilmente reduzidos como o alumínio e o níbio. Entretanto, sua utilização representa um alto custo (GERMAN, 1998).

Considerando-se a sinterização de uma liga de aço cuja matriz é o ferro, a esse elemento normalmente são adicionados pós de grafite e elementos de liga tais como cromo, níquel, cobre, manganês, silício, molibdênio, dentre outros. A estrutura inicial não é homogênea apresentando-se uma configuração de Fe puro em algumas regiões e partículas dos demais elementos em outras. Faz-se necessária, então, a difusão dos átomos para a formação de uma liga homogênea em todos os pontos devendo-se, para isso, assegurar que a temperatura e o tempo sinterização sejam suficientes.

Além da homogeneização, os ciclos de sinterização desempenham um outro papel na conformação da liga que é promover a união entre partículas. Mas os processos de homogeneização são lentos quando comparados aos de união, à medida que os elementos de liga necessitam percorrer longas distâncias para

tornarem-se igualmente presentes em todas as regiões do material compactado. Por outro lado, devido à porosidade do material compactado, a sua superfície específica é muito maior do que o sólido denso equivalente. Esse fato, somado ao aumento da temperatura, possibilita inúmeras reações químicas entre as superfícies dos pós e a atmosfera de sinterização (GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009).

Sintetizando o que foi exposto, o controle exato da composição química desejada do produto final, a redução ou eliminação das operações de usinagem, o bom acabamento de superfície, a pureza dos produtos obtidos e a facilidade de automação do processo produtivo são alguns dos motivos que tornam a metalurgia do pó uma fonte produtora de peças para praticamente todos os ramos da indústria, como a automobilística, de informática, aeroespacial, de material eletroeletrônico, de equipamentos e tantas outras (DELFORGE *et al.* , 2007).

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é feita uma abordagem da metodologia que foi adotada no desenvolvimento desta tese, incluindo o método de produção das pastilhas metálicas porosas, além das técnicas de caracterização que foram utilizadas. As etapas referentes aos procedimentos experimentais estão descritas no fluxograma da Figura 16.

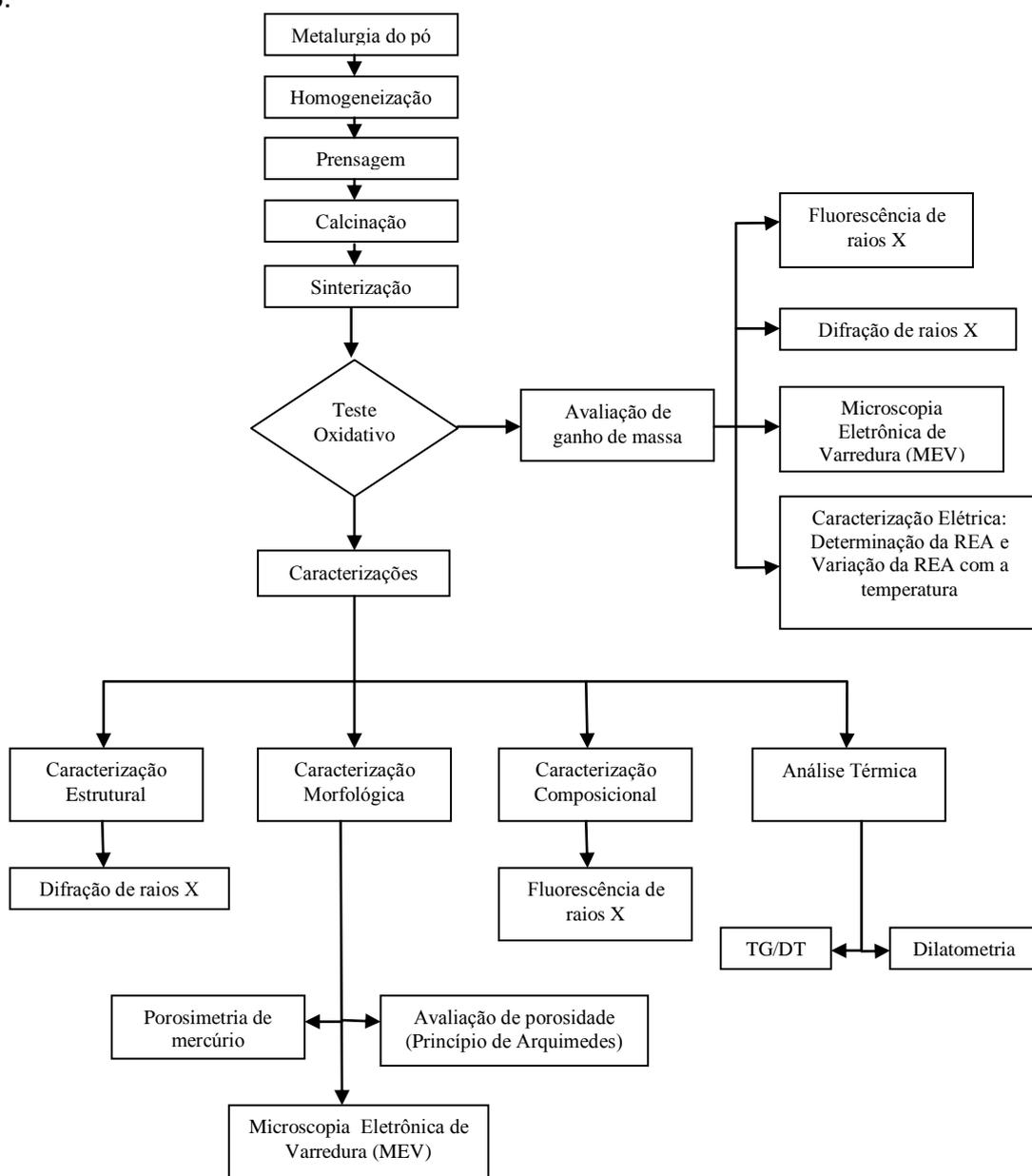


Figura 16: Fluxograma dos procedimentos experimentais adotados na execução desse trabalho.

3.1 - Procedimento Experimental

3.1.1 - Material empregado na confecção das pastilhas

Para obtenção das pastilhas metálicas porosas de aço inoxidável ferrítico - aqui denominadas de FNC (Ferrítico com Nióbio e Cobre) - foram utilizados pós de metais e de aditivos comerciais cujas especificações encontram-se listadas na Tabela 8.

Tabela 8: Substâncias utilizadas na confecção das pastilhas metálicas.

Substância	Função	Porcentagem em peso (%)	Tamanho de partícula (μm)	Nível de Pureza (%)	Fornecedor
Ferro	Matriz	remanescente	< 10	99,5	Merck
Cromo	Elemento de liga	22	< 10	99,2	Alfa Aesar
Manganês	Elemento de liga	0,5	< 10	99,6	Alfa Aesar
Cobre	Elemento de liga	0,5	< 63	99,7	Merck
Nióbio	Elemento de liga	0,5	-	-	CBMM
Cério	Elemento de liga	0,1	44	99,9	Alfa Aesar
Carbono (grafite)	Elemento de liga	0,02	7 - 11	99,0	Alfa Aesar
Ácido esteárico	Ligante	5	-	P.A.	Vetec
Uréia P.A (carbamida)	Formador de poros	5	-	P.A.	Vetec

Os critérios adotados na escolha desses materiais e, o percentual de cada elemento químico para o desenvolvimento da referida liga metálica, foram baseados no conhecimento consagrado na literatura de seus efeitos nas propriedades dos aços inoxidáveis conforme relatado no item 2.4.1.

(a) Ferro: é o principal elemento da matriz, sendo o seu percentual remanescente ao total de 100% em relação aos demais elementos utilizados ($\cong 76,38\%$);

(b) Carbono: foi utilizado um percentual baixo de 0,02%, tal como nas principais ligas (ZMG, Ebrite e Crofer 22 APU) para minimizar efeitos de reação com cromo e, evitar a formação de carbonetos de cromo em contornos de grãos;

(c) Cromo: foram utilizados 22% em peso tendo-se em vista o percentual mínimo desejável entre 20 - 24% para assegurar a formação de camada contínua de óxido de cromo com boa condutividade elétrica e resistência à corrosão, sem comprometer o valor ideal do coeficiente de expansão térmica;

(d) Cobre: percentual de 0,5% foi utilizado para aumentar a resistência à oxidação e evitar a deposição de carbono em PaCOS a serem operadas com combustíveis alternativos ao hidrogênio, tais como etanol e metano;

(e) Cério: foram adicionados 0,1% de cério para redução da taxa de oxidação e melhorar a aderência da camada de óxido de cromo;

(f) Manganês: foi utilizado 0,5% para a formação de uma camada externa de espinélio visando a redução da formação e difusão de espécies voláteis de cromo;

(g) Nióbio: percentual de 0,5% foi utilizado para melhorar a resistência mecânica da liga nas temperaturas intermediárias de utilização, contribuir para redução da taxa de oxidação da camada de cromo e inibir o fenômeno da sensitização.

3.1.2 - Produção das pastilhas metálicas via Metalurgia do Pó

Uma vez definida a composição da liga metálica, as substâncias foram pré-processadas antes da sua consolidação final via metalurgia do pó. Na etapa inicial cada um desses pós foi pesado individualmente e em seguida, misturados manualmente de forma a obter-se uma massa totalizando 100% em peso. A essa massa foram acrescentados 5% de ácido esteárico como agente aglutinante e lubrificante, além de 5% de uréia como formador de poros. Esses percentuais foram otimizados após a realização de testes preliminares com suas quantidades variando de 0 a 20%. Para quantidades superiores a 10% desses orgânicos, o material compactado ao ser submetido a etapas de aquecimento apresentou graus acentuados de desintegração, transformando-se por diversas vezes numa massa totalmente disforme. Visto isso, após a definição do percentual dos aditivos orgânicos, a mistura foi então submetida a um processo de cominuição e homogeneização realizado em um moinho planetário de bolas (Retsch PM 10 – Figura 17) durante 30 min a 500 rpm

com intervalos de 5 min para cada sentido de rotação, e pausas de 10 s para inversão de sentido. Para esse propósito foram utilizados vaso de moagem com capacidade para 250 mL e corpos moedores (10 esferas com 10 mm de diâmetro), ambos de carbeto de tungstênio.



Figura 17: Foto ilustrativa do moinho planetário de bolas Retsch modelo PM 100. (<http://www.retsch.com/products/milling/ball-mills/planetary-ball-mill-pm-100>). Acesso em 01 maio 2015, 20:57).

Após a etapa de homogeneização a mistura foi submetida ao processo de prensagem uniaxial numa matriz de aço 1045 temperado com 20 mm de diâmetro, gerando um corpo compactado verde. Os parâmetros também otimizados da etapa de compactação foram fixados em: pressão igual a 100 MPa com base no estudo de Molin *et al.* (2008), sendo a mistura dos pós mantida sob esta pressão por um período de 5 s. A prensagem foi realizada em uma prensa da Tecnal com capacidade 15 ton de pressão.

A etapa final consistiu na consolidação do compactado verde, que foi então submetido a um tratamento térmico em um forno tubular da MAITEC adaptado (Figura 18), sob uma atmosfera controlada de 96% de argônio (gás inerte) e 4% de hidrogênio (teor inferior a 5%, considerando o limite para operação com margem de segurança) (GERMAN, 1998) com fluxo de 100 mL/min.



Figura 18: Fotografia do Forno tubular utilizado no tratamento térmico.

O aquecimento ocorreu basicamente em dois estágios: calcinação para eliminação dos compostos orgânicos e sinterização. Para a calcinação adotou-se uma taxa de aquecimento de $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, lenta o suficiente para evitar danos à integridade da amostra durante os períodos rápidos de evaporação (GERMAN, 1998). Essa taxa foi, então, estabelecida até ser atingido o patamar de $385\text{ }^{\circ}\text{C}$, o qual foi mantido durante 60 min para assegurar a remoção de todos os orgânicos. Esse patamar foi adotado com margem de segurança partindo da temperatura final de remoção do aço esteárico, considerando-se que o aquecimento no interior do forno não seja uniforme. A sinterização foi realizada a temperatura de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (inferior ao ponto de fusão do Cu; $1084\text{ }^{\circ}\text{C}$) sob taxa de aquecimento $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (partindo da temperatura de calcinação) e com tempo de permanência de 120 min. Após este tempo, finalmente efetuou-se o resfriamento até a temperatura ambiente sob a mesma atmosfera, resultando no corpo sinterizado. Na Figura 19 são apresentadas fotografias de amostras do compactado verde (a) e da pastilha já sinterizada (b).



Figura 19: Fotografias de amostras: (a) compactado verde e (b) pastilha sinterizada.

3.2 - Técnicas de Caracterização

3.2.1 - Análises Térmicas

Análises térmicas consistem em um conjunto de técnicas nas quais modificações ocorridas em um material (variação de massa, variação de entalpia, variação de comprimento, dentre outras) são monitoradas em função da temperatura ou do tempo. De uma forma geral, as técnicas termoanalíticas fornecem resultados na forma de curvas, as quais contêm informações a respeito da variação do parâmetro medido (LUCAS *et al.*, 2001). Nesse trabalho foram consideradas basicamente aquelas associadas às variações de massa (TG e DTG) e de dimensões (Dilatometria), enquanto a amostra era submetida a uma programação controlada de temperatura sob atmosfera específica.

Na análise termogravimétrica (TG), o parâmetro medido é a variação de perda ou de ganho de massa de uma amostra, em função da temperatura ou do tempo resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação). Também é possível obterem-se esses resultados considerando-se a derivada da curva obtida, na qual a velocidade de variação de massa em função da temperatura (dm/dT) ou velocidade de variação de massa em função do tempo (dm/dt) é denominada termogravimetria derivativa (DTG). A curva de DTG é muito útil nos casos em que o registro de TG apresenta sobreposições decorrentes do tipo de amostra ou mesmo das condições experimentais (LUCAS *et al.*, 2001).

Neste trabalho, as análises de TG/DTG foram realizadas em compactados verdes (não-sinterizados) com o objetivo de identificar a temperatura de eliminação das substâncias orgânicas e acompanhar a ocorrência de eventos térmicos, tais como, variações de massas existentes durante a decomposição térmica das amostras e processos de oxidação e também em corpos sinterizados para verificação da variação de massa. As análises dos corpos verdes foram realizadas no Laboratório de Apoio Instrumental – LAPIN/ IMA/ UFRJ utilizando-se um cadinho de platina no equipamento TGA Q500 da TA Instruments, sendo empregada uma taxa de aquecimento de 1°C/min sob fluxo de 50mL/min de nitrogênio entre 25 °C e 700 °C. Os corpos sinterizados foram analisados também num cadinho de platina no Núcleo de Catálise – NUCAT / PEQ / UFRJ entre 25 °C e 950 °C no equipamento Hitachi STA7200 sob fluxo de 50 mL/min de ar com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

Através da dilatometria pode-se medir a variação do comprimento de uma amostra (expansão e contração) que está submetida à mudanças programadas de temperatura por meio do seu coeficiente de expansão térmica linear.

O arranjo experimental de um dilatômetro consiste basicamente de um forno resistivo que aquece a amostra prensada. A mesma é presa a uma haste que se encontra conectada a um transdutor eletromecânico, o qual responde com um impulso elétrico às expansões e contrações do material. Na Figura 20 encontra-se ilustrado um esquema deste arranjo experimental.

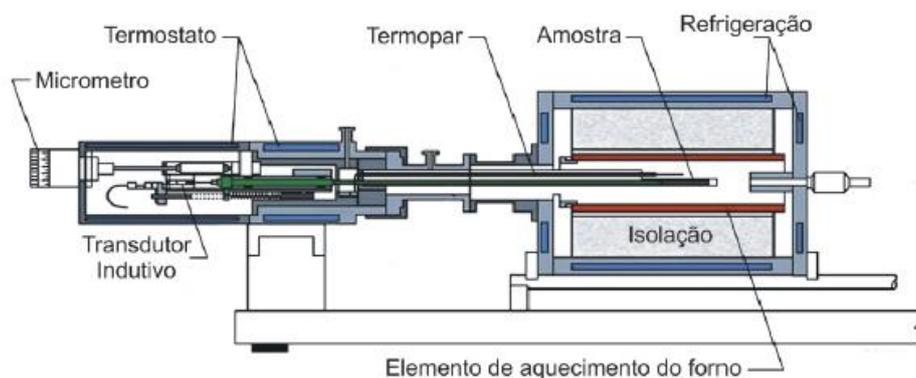


Figura 20: Ilustração esquemática do arranjo experimental de um dilatômetro [adaptado de Daw *et al.*, 2008].

A determinação do coeficiente expansão térmica linear das pastilhas metálicas foi realizada em um dilatômetro da marca Netzch modelo DIL 402 PC14 do Setor de Materiais e Meio Ambiente do LAMAV/UENF, utilizando-se amostras com 8,5mm de diâmetro e 5mm de altura. As amostras foram aquecidas até 900 °C a uma taxa de 5 °C/min em ar ambiente e sob resfriamento natural.

3.2.2 - Caracterização Estrutural

3.2.2.1 - Difração de raios X com refinamento pelo método de Rietveld

A técnica de difração de raios X (DRX) é um dos métodos mais importantes utilizados na análise microestrutural dos materiais, por fornecer informações sobre a natureza e parâmetro do reticulado, bem como dados a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais (CALLISTER, 2002).

Essa técnica baseia-se no estudo de difratogramas obtidos por fenômenos físicos de difração (interferências construtivas) de feixes de raios-X incidentes sobre a

superfície de materiais cristalinos, conforme enunciado pela lei de Bragg. A Equação 5 representa a lei de Bragg, que estabelece a relação entre as posições angulares (2θ) dos feixes difratados, o comprimento de onda (λ) da radiação incidente e as distâncias interplanares (d) dos planos cristalinos.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Equação 5})$$

As estruturas cristalinas das pastilhas metálicas produzidas foram identificadas usando um difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD6000 com radiação CuK_α ($\lambda = 0,1506 \text{ nm}$) com tensão de 40kV e corrente de 30mA. Os espectros foram obtidos para posições angulares (2θ) compreendidas entre 20° e 90° num passo de $0,05^\circ$

As fases identificadas foram refinadas pelo método de Rietveld que consiste basicamente em realizar um ajuste entre o difratograma calculado (com base em um padrão de difração da amostra) e o difratograma observado, obtido num processo de varredura passo-a-passo. O método permite realizar simultaneamente o refinamento de características estruturais (tais como parâmetros de rede), análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial.

A qualidade desses resultados pode ser verificada através de índices calculados ao final de cada ciclo de refinamento, que servem como parâmetros de decisão quanto ao prosseguimento ou finalização do refinamento. Os principais índices são o erro ponderado (Rwp), o resíduo (S), também denominado “*Goodness of Fit*” e o erro esperado (Resp). Esses parâmetros são obtidos a partir da diferença entre as intensidades observada e calculada, e quando há convergência do refinamento obtêm-se valores de S^2 próximos de 1, Rwp inferior a 15% e Resp inferior a 10%.

Para aplicação desse método foi utilizado o programa FullProf com as informações estruturais das fases identificadas obtidas através do banco de dados ICSD (*International Crystal Structure Database*).

3.2.3 - Fluorescência de raios X (FRX)

A fluorescência de raios X (FRX) é um método de caracterização preciso e rápido utilizado em análises qualitativas e quantitativas dos elementos químicos presentes na composição de uma amostra.

Essa técnica utiliza radiações eletromagnéticas incidentes (raios X e raios gama) para induzir transições eletrônicas entre os orbitais mais internos dos átomos de uma substância. Essas transições podem resultar na emissão de radiações X de energia característica (radiação de fluorescência), que permitem a identificação da espécie atômica envolvida e determinação da sua concentração (JENKINS *et al.*, 1995).

As análises por fluorescência de raios X foram realizadas com o objetivo de identificar e quantificar os elementos químicos presentes na composição das amostras bem como avaliar a existência de possíveis impurezas. Essas análises foram realizadas no laboratório de Raios X do Instituto de Engenharia Nuclear (IEN) com a utilização de um espectrômetro Shimadzu com tubo gerador de raios X de ródio (50KV e 100 mA) filtro de molibdênio, colimador de 10mm de diâmetro e detector de Si (Li).

3.2.4 - Porosimetria de mercúrio

A porosimetria de mercúrio é uma técnica de análise microestrutural que através da intrusão de mercúrio em materiais porosos permite determinar a densidade aparente, o volume total de poros, sua distribuição de tamanho e tortuosidade. Este último parâmetro representa a razão entre o caminho real percorrido pelas moléculas de um gás e uma linha reta medida através do material poroso (WEBB e ORR 1997).

Quando colocado em contato com uma amostra porosa, o mercúrio não consegue penetrar em seus poros. Para que isto ocorra há necessidade de uma força externa ($F_{ext} = (\pi.D^2.P)/4$) que supere a força capilar decorrente da tensão superficial do mercúrio ($F = -\pi.D.\gamma.\cos \phi$). Em condições de equilíbrio estas duas forças se igualam, resultando numa expressão básica da porosimetria (Equação 6) que estabelece uma relação entre o tamanho do poro e a pressão necessária para que o mercúrio seja introduzido no mesmo (WEBB e ORR, 1997).

$$D = \frac{(-4\gamma \cos \phi)}{P} \quad \text{(Equação 6)}$$

onde:

P = pressão aplicada

γ = tensão superficial do mercúrio

D = diâmetro do poro

ϕ = ângulo de contato do mercúrio com o sólido

Com base nestas informações, durante análise de porosimetria de mercúrio é medida a pressão exercida sobre o mercúrio e o seu correspondente volume que penetra na amostra. O volume de mercúrio que penetra nos poros e nos vazios aumenta com o aumento da pressão aplicada. Portanto, da curva resultante do volume cumulativo de mercúrio para sucessivos aumentos de pressão pode-se, então, obter valiosas informações sobre o material em estudo (WEBB e ORR, 1997).

Neste trabalho, a técnica de porosimetria de mercúrio foi utilizada para avaliar o nível de porosidade das amostras após etapa de sinterização. As análises foram realizadas num equipamento da marca Micromeritics modelo Autopre IV no Setor de Materiais Super Duros - SMSD/ LAMAV/UENF.

3.2.5 - Método Hidrostático: Princípio de Arquimedes

O princípio de Arquimedes afirma que um corpo imerso em um fluido sofre a ação de duas forças, peso e empuxo, cuja intensidade do empuxo é igual e contrária ao peso do fluido deslocado pelo corpo. A densidade aparente pode ser determinada de acordo com a norma ASTM C20-00. Por este método, a peça porosa é imersa em um líquido fervente durante um tempo suficiente para que o mesmo penetre nos vazios e poros abertos. A densidade hidrostática da peça pode ser calculada pela Equação 7:

$$\rho = \frac{(M_s \cdot \rho_L)}{(M_u - M_i)} \quad (\text{Equação 7})$$

onde:

ρ = densidade da peça (g/cm³);

M_s = massa seca (g);

ρ_L = densidade do líquido na temperatura medida (g/cm³);

M_u = massa úmida (g);

M_i = massa imersa (g).

Nesse trabalho foi adotado o método de Arquimedes para determinação da densidade aparente das pastilhas metálicas porosas produzidas.

3.2.6 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que fornece informações a respeito da morfologia e microestrutura dos materiais com resolução da ordem de 20 nm e profundidade de foco cerca de 1000X melhor do que o microscópio ótico. Nesta técnica, a área a ser analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons, que varre a superfície para formar uma imagem da topografia do material com aumentos ente 100X e 150.000X (MANNHEIMER, 2002).

A técnica de MEV também possibilita a realização de microanálises eletrônicas que são baseadas na medida da energia de raios X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. Esses raios X e seus comprimentos de onda estão diretamente relacionados ao número atômico dos átomos bombardeados, e para sua detecção se faz necessária a utilização de um detector de energia dispersiva de raios X (EDS). Este detector permite uma análise qualitativa e semiquantitativa da composição da amostra, possibilitando a identificação dos elementos químicos presentes, além da determinação da proporção existente entre eles (MANNHEIMER, 2002).

Esta técnica foi empregada para estudo da morfologia dos substratos metálicos porosos através da análise de suas características físicas tais como; homogeneidade, porosidade, ocorrência de trincas e defeitos.

As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise do PEMM/COPPE/UFRJ em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL modelo JSM 6460 LV com software EDS, que permite a identificação dos elementos químicos presentes.

3.2.7 - Teste Oxidativo

O teste oxidativo teve por finalidade a avaliação do ganho de massa das camadas de óxidos formadas nas amostras submetidas a temperaturas elevadas.

Para realização desses testes as amostras foram submetidas a um tratamento térmico de 800 °C em ar ambiente até 1000 h.

Esses testes foram executados em ciclos de 50 h em atmosfera ambiente na temperatura de 800 °C, empregando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e com resfriamento natural. Entre cada ciclo de oxidação, as amostras foram retiradas do forno e pesadas em uma balança da marca Sartorius com precisão de 0,0001 g. Com

os valores obtidos foi possível verificar a cinética de oxidação traçando-se gráfico de variação percentual de massa em função do tempo.

Esses testes foram realizados em um forno tipo mufla de marca EDG, modelo F-3000 L 3P na Oficina de Filmes Finos/ LAMAV/UENF

3.2.8 - Caracterização elétrica

De uma forma geral a caracterização elétrica dos materiais consiste na medida de sua condutividade elétrica (ou resistividade elétrica) em função das temperaturas aos quais são submetidos.

No estudo das propriedades elétricas dos metais empregados como suportes metálicos das PaCOS um dos parâmetros que deve ser considerado é a resistência específica por área (REA). Este parâmetro é muito importante e representa a medida da resistência ôhmica normalizada pela área ativa do material estudado (FUEL CELL HANDBOOK, 2004).

A REA é determinada pela medida da variação de voltagem na amostra com o decorrer do tempo, ao ser atravessada por uma corrente elétrica definida e constante. Em temperaturas elevadas a formação de camada de óxido provoca o aumento desta resistência que pode ser definida pela Equação 8 (ZUREK *et al.*, 2013).

$$REA = \frac{(V/I)}{2} \cdot A \quad \text{(Equação 8)}$$

onde:

A = área do eletrodo

V = voltagem

I = corrente elétrica

Como são duas interfaces amostra-eletrodo, a resistência ôhmica (V/I) é dividida por 2.

A caracterização elétrica realizada no âmbito desse trabalho foi conduzida sob dois tipos de estudos; sendo a REA adotada como propriedade de referência. O primeiro estudo consistiu basicamente na verificação desse parâmetro em função do tempo para amostras continuamente oxidadas a 800 °C. No segundo estudo avaliou-se a dependência da REA com a variação da temperatura em amostras previamente oxidadas.

3.2.8.1 - Determinação da Resistência Específica por Área

As medidas de REA das camadas de óxido formadas foram avaliadas através do método de quatro pontas, conforme ilustrado na Figura 21.

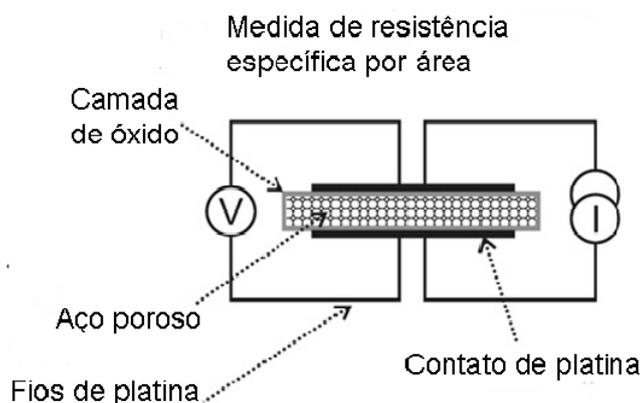


Figura 21: Configuração esquemática para medição da resistência específica por área da camada de óxido formada (adaptada de MOLIN *et al.* 2008).

Inicialmente as amostras foram pré-oxidadas a 800 °C durante 45h após a fixação dos contatos elétricos sobre as suas faces opostas. Esses contatos consistiram de redes de platina (Pt), cada qual com 1cm x 1cm de dimensão, fixados por solução de Pt condutora. Após a pré-oxidação, as amostras foram mantidas ininterruptamente nessa temperatura sendo então, efetuadas a cada 25 horas, leituras de voltagem para uma corrente constante da ordem de 10 mA.

As medidas foram realizadas na Oficina de Filmes Finos do LAMAV/UENF através da montagem de um aparato experimental composto basicamente de um porta-amostra confeccionado de aço inoxidável austenítico, multímetro digital (marca HP Agilent Technologies, modelo 3485A), uma fonte externa de alimentação programável (marca Tektronix modelo PS 2520G) e um forno tipo mufla (marca EDG, modelo F-3000 L 3P), conforme a fotografia apresentada na Figura 22.



Figura 22: Fotografia do aparato de medida elétrica utilizado para determinação da REA.

3.2.8.2 - Dependência da Resistência Específica por Área com a variação da temperatura

Utilizando-se o mesmo aparato de medida descrito no item anterior, os valores de REA em função da temperatura foram obtidos em intervalos decrescentes de 25 °C desde 800 °C até 50 °C em amostras que foram previamente oxidadas a 800 °C durante 300 h. Com auxílio do *software Origin* foi possível, então, avaliar o comportamento elétrico dessas amostras, através da representação gráfica definida pela lei de Arrhenius conforme Equação 9 (ZUREK *et al.*, 2013):

$$(REA/T) = A_0 \exp (E_a/KT) \quad (\text{Equação 9})$$

onde:

- A₀ = fator pré-exponencial,
- R = constante universal dos gases ideais,
- K = constante de Boltzmann,
- E_a = energia de ativação,
- T = temperatura medida na escala absoluta.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Análises Térmicas

4.1.1 - Análise Termogravimétrica (TG) e Termogravimetria Derivativa (DTG)

Os aditivos orgânicos (uréia e ácido esteárico) utilizados como formador de poros e aglutinante, respectivamente, na confecção das pastilhas metálicas foram submetidos à análise termogravimétrica (TG) e à termogravimetria derivativa (DTG), visando a definição das condições de tratamento térmico de calcinação adotadas no processamento térmico das amostras. As curvas de TG foram obtidas na faixa de temperatura compreendida entre 25 °C e 700 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio.

As curvas de TG e DTG da uréia e do ácido esteárico são apresentadas nas Figuras 23 e 24, respectivamente.

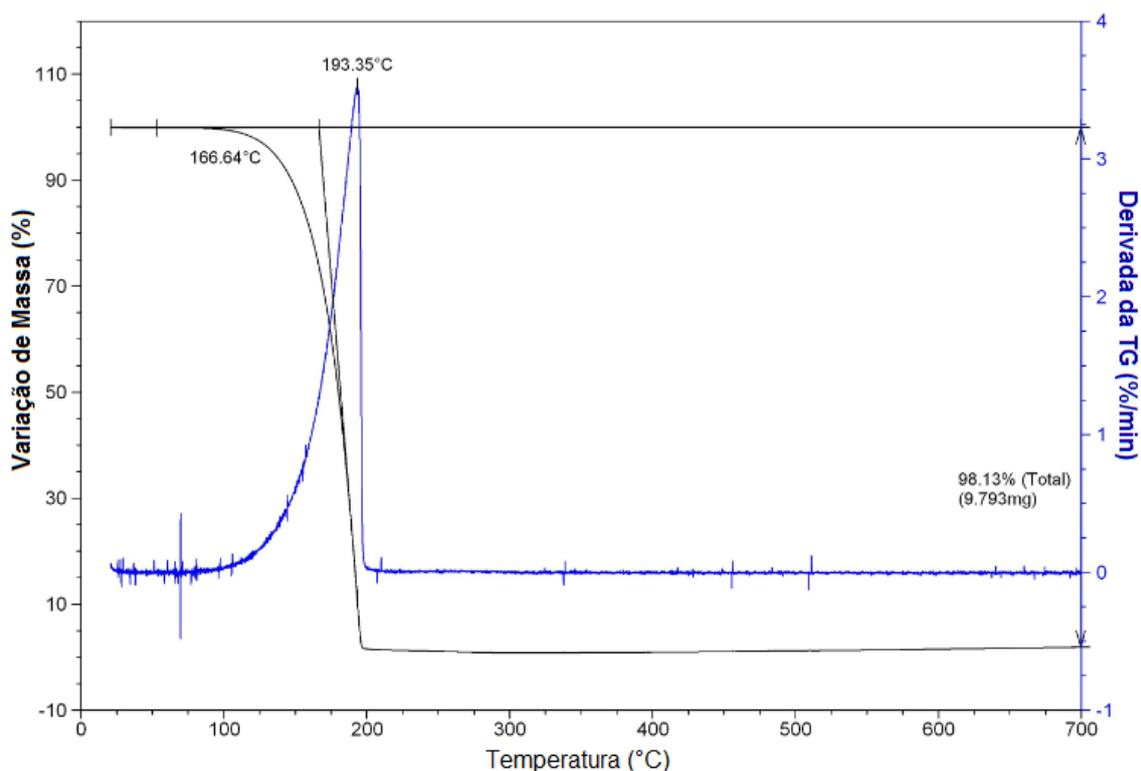


Figura 23: Curvas de TG e DTG da uréia.

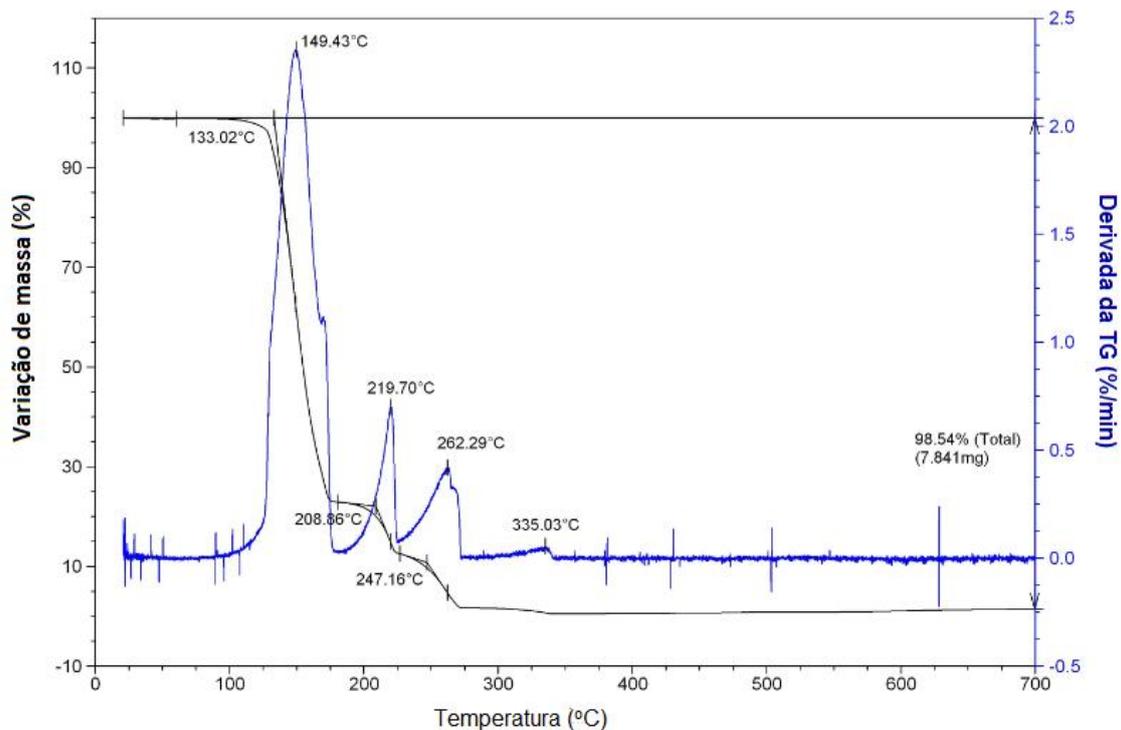


Figura 24: Curvas de TG e DTG do ácido esteárico.

Na Figura 23 verifica-se a ocorrência de perda de massa gradual decorrente da decomposição da uréia. Inicialmente, o material orgânico funde a temperatura aproximada de 133 °C, seguida da sua decomposição e eliminação total na temperatura de 196°C.

Na Figura 24 observa-se que a decomposição do ácido esteárico se dá por etapas com registros de perda de massa entre as temperaturas de 133 °C e 335 °C.

Com base nos resultados de TG, adotou-se a temperatura de 385 °C como patamar mínimo para a calcinação das amostras, condição suficiente para a eliminação completa de todo material orgânico. Adicionalmente, foi adotada taxa de 1 °C/min para que a eliminação dos gases provenientes da decomposição dos aditivos ocorra lentamente sem comprometer a microestrutura da amostra.

Além dos aditivos orgânicos, a amostra sinterizada também foi submetida a análise de TG, conforme apresentado na Figura 25.

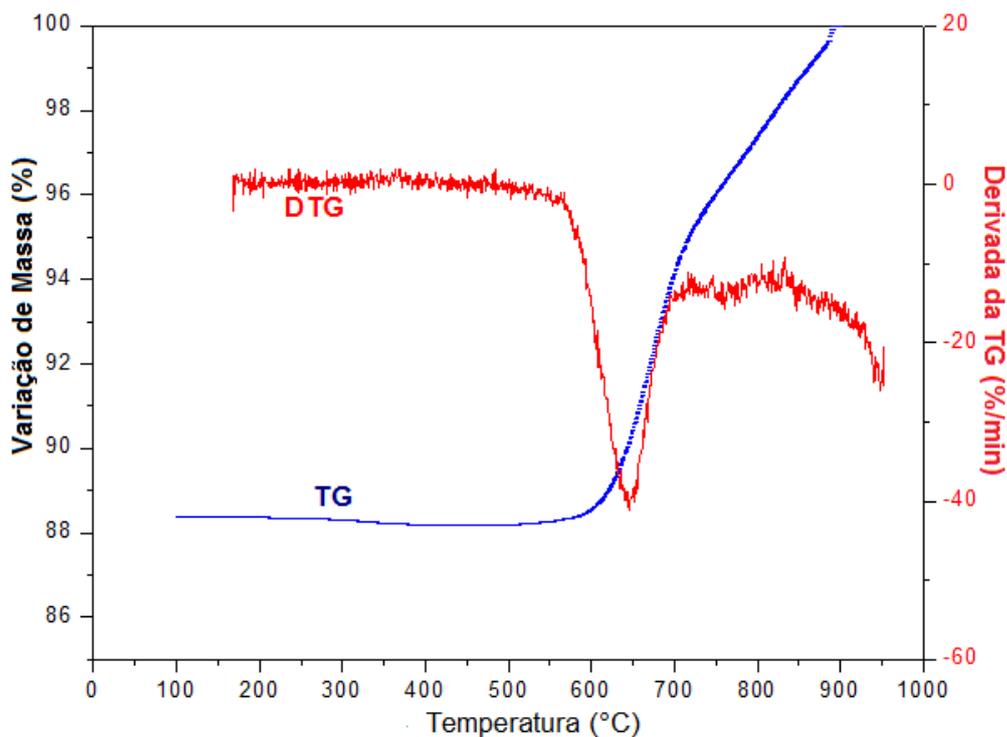


Figura 25: Curvas de TG e DTG para amostra da liga FNC sinterizada.

Na curva de TG e DTG da amostra sinterizada observa-se que a partir de aproximadamente 650 °C houve aumento acentuado de massa, o que está associado ao processo de oxidação com formação de camadas de óxidos. Comportamento semelhante foi observado nos testes oxidativos cujas fases correspondentes a formação dos óxidos foram identificadas através de análises de raios X apresentadas no item 4.4.

4.1.2 - Coeficiente de Expansão Térmica

A Figura 26 mostra as curvas de expansão térmica obtidas em um dilatômetro para três amostras da liga de FNC de diferentes lotes de fabricação. Nas três curvas verifica-se um comportamento similar, com alteração do valor obtido para o coeficiente de expansão térmica (α) acima de 700 °C. Essa descontinuidade pode estar relacionada com a temperatura de transição de Curie, em que a amostra deixa de ser ferromagnética (CALLISTER, 2002). Essa transição também é observada no aço ferrítico denominado ITM proposto pela empresa Plansee (VENKUTONIS *et al.* 2005).

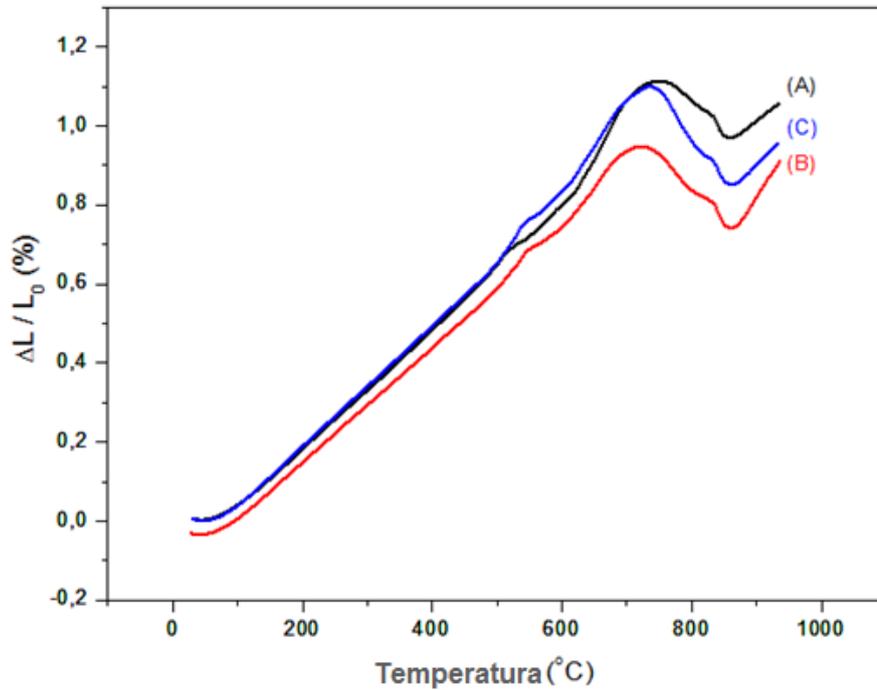


Figura 26: Medidas de coeficiente de expansão térmica de lotes diferentes de fabricação da liga FNC.

Através do ajuste linear das curvas foi possível determinar o valor do coeficiente de expansão térmica do material estudado, cujo valor obtido foi $\alpha = 13 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ na faixa de temperatura entre 50 e 700 °C. Com esse resultado pode-se afirmar que para operação até 700 °C a liga FNC estudada satisfaz o critério de compatibilidade térmica com os demais componentes de pilhas do tipo PaCOS-TI, mostrando potencial para aplicação como suporte mecânico para esses sistemas. A Tabela 9 apresenta valores de CET de alguns materiais encontrados na literatura para PaCOS de operação em temperaturas intermediárias.

Tabela 9: Valores de coeficiente de expansão térmica de componentes de PaCOS-TI extraídos da literatura.

<u>Material</u>	<u>Componente</u>	<u>CET x10⁻⁶</u> <u>(°C⁻¹)</u>	<u>Referência</u>
GDC	eletrólito	12,8	(TUCKER, 2010)
SDC	eletrólito	12,2	(LIANGHAO <i>et al.</i> , 2015)
La _{0,8} Sr _{0,2} Ga _{0,83} Mg _{0,17} O _{3-δ} (LSGM)	eletrólito	12,5	(MARTÍNEZ-CORONADO <i>et al.</i> , 2014)
SrMo _{0,9} Co _{0,1} O _{3-δ}	anodo	12,8	(MARTÍNEZ-CORONADO <i>et al.</i> , 2014)
CeO ₂	anodo	12,0	(FAES <i>et al.</i> , 2012)
La _{0,8} Sr _{0,2} MnO _{3-δ} (LSM)	catodo	12,0	(KILNER e BURRIEL, 2014)
La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ} (LSCF)	catodo	15,3	(KILNER e BURRIEL, 2014)

4.2 - Avaliação de Porosidade e Densidade Aparente

Neste trabalho, os métodos de Arquimedes e a técnica de Porosimetria de Mercúrio foram utilizados para avaliar o nível de porosidade da amostra sinterizada.

A adição de 10 % de aditivos orgânicos (5 % de uréia e 5% de ácido esteárico) no processamento da liga, seguida pela pirólise dos mesmos durante a etapa de calcinação, promoveu a formação de aproximadamente 46 % de poros abertos, sendo obtido 45,9% ± 1,52 pelo método de Arquimedes e 46,3% ± 1,78 determinado pela técnica de Porosimetria de Mercúrio. Esse nível de porosidade supera o valor de 35% encontrado em ligas estudadas por Panteix *et al.* (2009), que já é considerado elevado o bastante para permitir fluxo suficiente de combustível em aplicações de PaCOS.

Além da porosidade, pelo método de Arquimedes também foi determinado 3,7 g/cm³ de densidade aparente, valor que correspondente a aproximadamente 50%

da densidade real (igual a $7,7 \text{ g/cm}^3$) dos aços inoxidáveis ferríticos (HANDBOOK OF STAINLESS STEEL, 2013).

4.3 - Caracterização Composicional por FRX

A técnica de fluorescência de raios X (FRX) foi utilizada para determinação dos valores reais e da concentração dos elementos químicos presentes na composição das amostras. Na Tabela 10 são apresentadas as porcentagens em peso (%p) desses elemento.

Tabela 10: Avaliação composicional da amostra FNC sinterizada

Elemento Químico	Teor em peso (% p)	
	Teórico	Experimental
Fe	76,38	77,428
Cr	22,00	19,903
Mn	0,5	1,753
Cu	0,5	0,440
Nb	0,5	0,300
Ce	0,1	0,034
Si	-	0,141

A análise quantitativa desses elementos foi efetuada considerando-se a soma percentual total igual a 100% dos constituintes da amostra, descartando-se a presença de oxigênio nos cálculos em questão. O teor experimental obtido para o Cr, Cu, Nb e Fe se aproximam da composição nominal. Os valores encontrados para os elementos Ce e Mn divergem da composição inicialmente proposta. Este comportamento pode estar associado à sobreposição de valores de energia entre Cr e Mn e, entre Ce e Fe que resultam em valores não reais tanto para o Mn quanto para o Ce. Além disso, as concentrações desses elementos são muito baixas acarretando em imprecisão nos valores encontrados comprometendo a sua quantificação. Quanto ao carbono, devido o seu percentual ser muito baixo não houve sensibilidade suficiente do equipamento para a sua detecção. A presença de Si pode ser atribuída à ocorrência de impurezas no interior do forno utilizado para a sinterização.

4.4 - Caracterização Estrutural por difração de raios X

A difração de raios X foi utilizada para identificar as fases cristalinas presentes na amostra da liga FNC sinterizada e após testes oxidativos. Na Figura 27 são apresentados os difratogramas de raios X da liga FNC sinterizada e após 50 h e 100 h de oxidação a 800 °C, mostrando a evolução da formação da camada de óxidos.

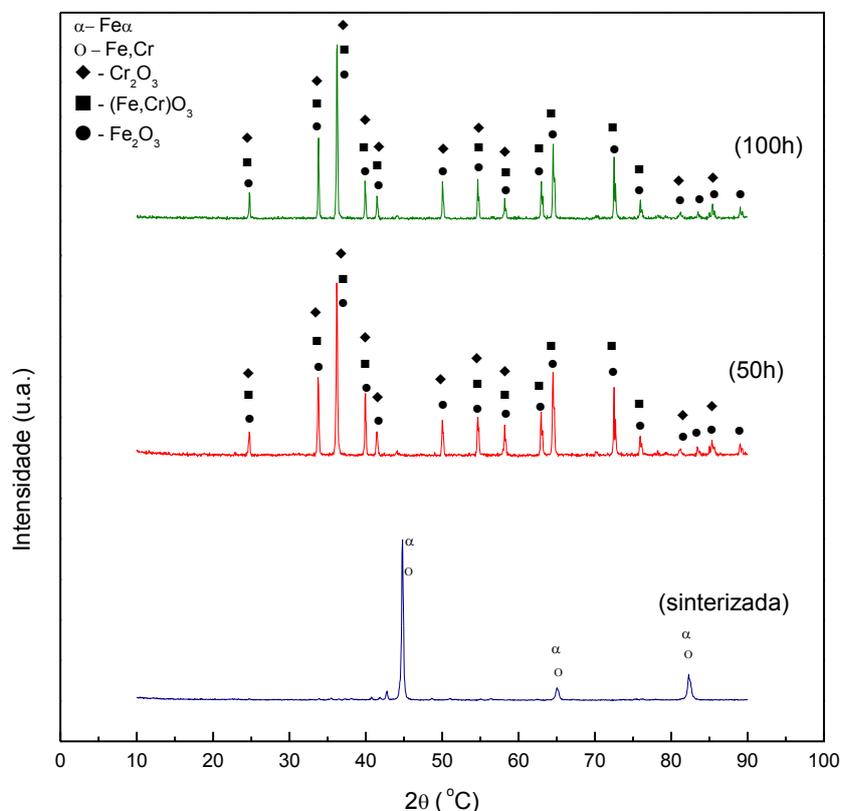


Figura 27: Difratogramas de raios X para a amostra da liga FNC sinterizada e após 50 h e 100 h de oxidação ao ar a 800 °C.

Na amostra FNC sinterizada são observados espectros da ferrita (Fe α - ICSD 44863), correspondentes ao metal base e de uma fase contendo Fe e Cr que formam uma solução sólida substitucional Cr_{0,2}Fe_{0,8} - ICSD 102752).

Nos difratogramas de raios X para as ligas após teste oxidativo durante 50 e 100 h não foram observados picos correspondentes à fase ferrita. Este comportamento era esperado uma vez que o elevado nível de porosidade (cerca de 46%) na peça favorece a formação de óxidos, o que é confirmado pela presença de picos identificados como fase de óxido misto a base de Fe e Cr (Cr_{1,3}Fe_{0,7}O₃ - ICSD

102752), hematita (Fe_2O_3 - ICSD 15840) e óxido de cromo (Cr_2O_3 ICSD 167278). Esses resultados são similares aos obtidos Sotomayor *et al.* (2013) ao submeterem amostras porosas de aço 430L a testes oxidativos à 800 °C (Figura 14 no item 2.6.2) nas quais verifica-se predominância de Fe_2O_3 e Cr_2O_3 desde 24 h até cerca de 496 h (aproximadamente 19 dias) de oxidação.

Esses resultados também convergem com o encontrado por Molin *et al.* (2008) para amostras do aço AISI 430 porosas oxidadas ao ar à 800 °C, cuja camada de óxido era composta principalmente de Fe_2O_3 , com alguns sinais das fases cristalinas $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 . A formação desses óxidos, principalmente hematita, justifica-se na elevada área superficial específica, que é disponível para oxidação. Embora a liga FNC tenha 22% em peso de Cr na sua composição, o seu elevado nível de porosidade (46%) faz com que a reserva de cromo no volume do aço, seja insuficiente para o fornecimento da quantidade mínima necessária para a formação de proteção contínua de óxido de cromo.

Esses resultados também podem ser correlacionados com aqueles obtidos por Bautista *et al.* (2008), ao comparar o efeito do teor de Cr e de diferentes níveis de porosidade (decorrentes de temperaturas distintas de sinterização) em amostras porosas do aço tipo AISI 409LNb (11,31% em peso de Cr) e do aço AISI 434L (16,73% em peso de Cr). Conforme foi relatado no item 2.6.2, amostras mais densas (temperaturas mais elevadas de sinterização) do aço AISI 409LNb com 48h de oxidação a 800 °C em ar ambiente revelam a existência das fases Fe_α , Fe_2O_3 e $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$, enquanto as mais porosas (com menor temperatura de sinterização), registraram maior presença Fe_2O_3 . Já para o aço AISI 434L (com maior teor de Cr) oxidado sob as mesmas condições, verifica-se a formação de camadas mais protetoras tais como Cr_2O_3 além de óxidos mistos de Fe e Cr. Conforme já relatado, esses óxidos são os mesmos formados para a liga FNC com 50h e 100h de oxidação.

Na figura 28 são exibidos difratogramas de raios X para amostra da liga FNC com tempo de oxidação variando entre 150 h e 1000 h.

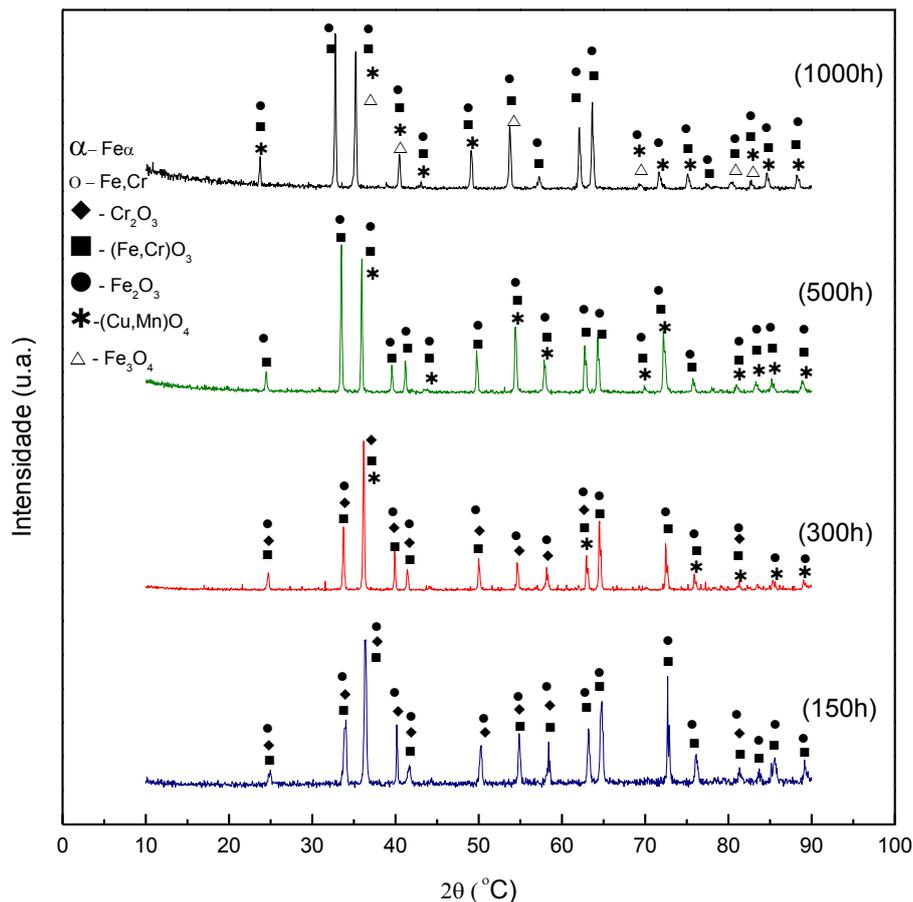


Figura 28: Difratomogramas de raios X para amostras da liga FNC oxidadas ao ar a 800 °C durante 150 h, 300 h, 500 h e 1000 h.

Após 150h de teste oxidativo são identificadas fases de óxido misto contendo Fe e Cr ($\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$) e hematita. Além dessas fases, com 300h de oxidação evidencia-se a existência de um óxido a base de Cu e Mn com estrutura cristalina do espinélio ($\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$). Comparando-se as Figuras 27 e 28 verifica-se que o rápido crescimento do óxido de cromo é dominante nos primeiros estágios de oxidação até 150 h, enquanto que a formação de hematita e do referido espinélio governam os estágios de oxidação a partir de 300 h. Conforme relatado por Hosseini *et al.* (2015), o coeficiente de difusão de íons metálicos na camada formada de Cr_2O_3 decresce na ordem $D_{\text{Mn}} > D_{\text{Fe}} > D_{\text{Cr}}$, assumindo-se que esses íons difundem-se através dos sítios do Cr^{3+} na rede do referido óxido. Consequentemente, a formação da fase espinélio sobre a camada de Cr_2O_3 provém do alto coeficiente de difusão de íons metálicos de Mn^+ oriundos da liga original para o óxido de Cr. Além do óxido com estrutura cristalina do espinélio ($\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$), para 500 h de oxidação também é possível detectar a

existência do óxido misto contendo Fe e Cr; $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$. Para 1000 h além dessas fases, também são identificados alguns picos correspondentes à magnetita (Fe_3O_4 - ICSD 26410).

Na Figura 29 são apresentados os dados de difração de raios X obtidos pelo refinamento de Rietveld para o aço FNC só sinterizado, e após sofrer oxidação em ar ambiente durante 50 h, 150 h, 300 h, 500 h e 1000 h.

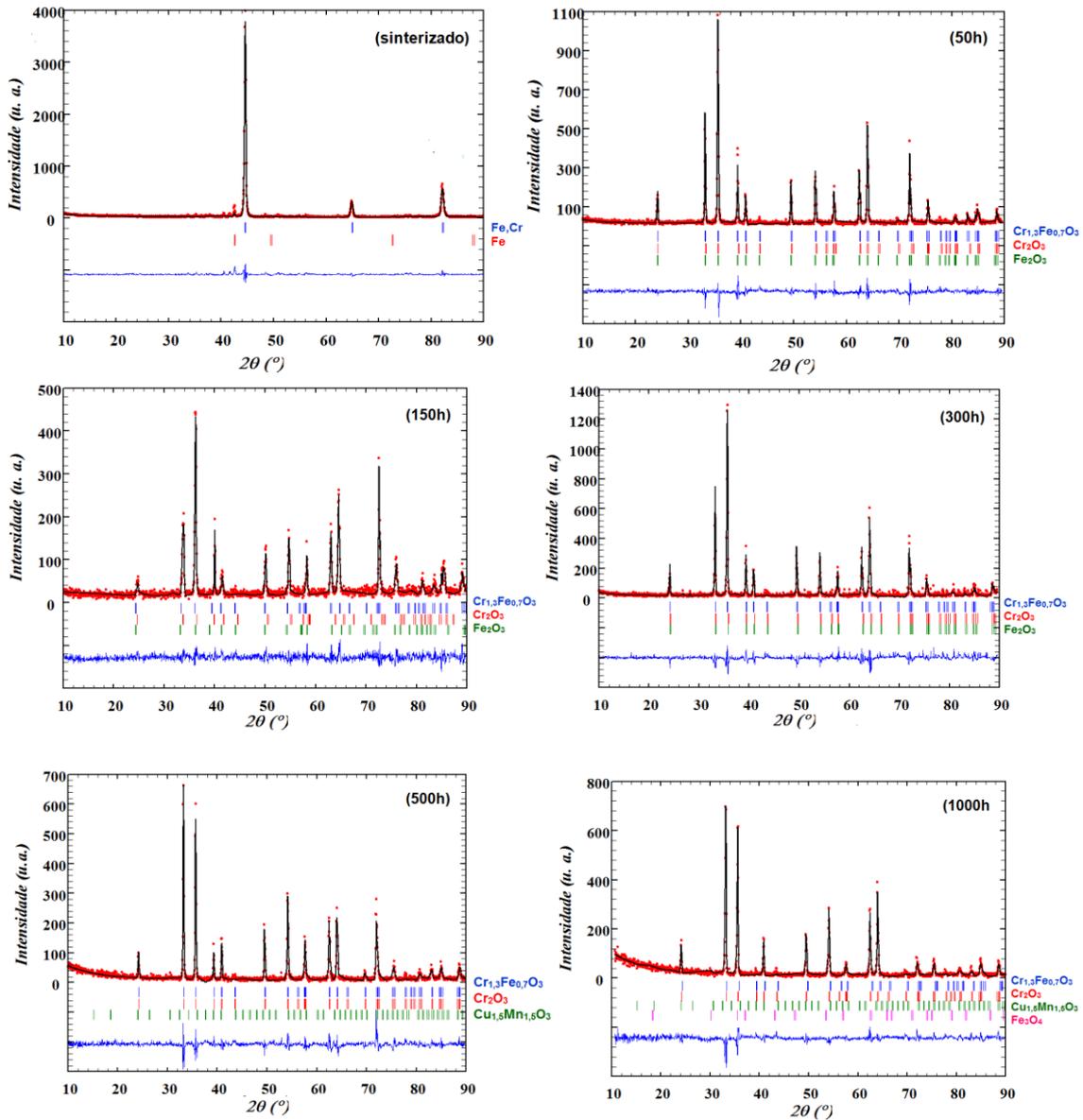


Figura 29: Difratomogramas de raios X com perfis de refinamento por Rietveld para amostras da liga FNC sinterizada e oxidadas em ar a 800°C com intervalos de tempo de 50h, 150 h, 300 h, 500 h e 1000 h.

Na Figura 29 a identificação preliminar da composição dos óxidos formados foi obtida usando-se a base de dados *Powder Diffraction File* (PDF). Mediante essa identificação, os perfis de refinamento foram processados a partir das coordenadas atômicas de cada fase presente, partindo-se da base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). Com esse o refinamento foi possível quantificar os óxidos presentes. As proporções em peso (%p) das fases presentes na liga calculadas a partir desses perfis de refinamento, encontram-se listadas na Tabela 11.

Tabela 11: Dados das fases identificadas pelo refinamento de Rietveld em amostras da liga FNC sinterizada e submetidas a testes oxidativos a 800 °C sob ar em diferentes tempos de oxidação.

Fases Presentes	Percentual em peso (%p)					
	sinterizada	50 h	150 h	300 h	500 h	1000 h
Fe α	2,15 \pm 0,29					
Cr _{0,2} Fe _{0,8}	97,85 \pm 1,72					
Cr _{1,3} Fe _{0,7} O ₃		66,74 \pm 0,41	16,26 \pm 0,45	32,97 \pm 0,98	29,01 \pm 0,66	4.47 \pm 0,88
Cr ₂ O ₃		26,12 \pm 0,23	62,22 \pm 0,73	6,28 \pm 0,25		
Fe ₂ O ₃		7,14 \pm 0,45	21,52 \pm 0,57	59,78 \pm 1,02	69,71 \pm 0,37	84,95 \pm 0,65
Fe ₃ O ₄						6,13 \pm 0,91
Cu _{1,5} Mn _{1,5} O ₄				0,97 \pm 0,58	1,28 \pm 0,98	4,45 \pm 1,12

A análise quantitativa indica que a amostra sinterizada é composta basicamente da fase mista a base de Fe,Cr com um baixo percentual de ferrita (Fe α). Para amostras com 50 h de oxidação, o refinamento de Rietveld revela predominância de óxido misto de Fe e Cr (Cr_{1,3}Fe_{0,7}O₃) e óxido de Cr (Cr₂O₃), além da presença de uma pequena percentagem de hematita (Fe₂O₃). No entanto, essa fase passa a prevalecer a partir de 300 h sendo observado o surgimento de um composto com estrutura do espinélio a base de Cu e Mn (Cu_{1,5}Mn_{1,5}O₄) para esse tempo de oxidação.

4.5 - Teste Oxidativo

Através de estudos de ganho de massa à 800 °C em ar ambiente, foi possível avaliar o comportamento das amostras metálicas porosas expostas a testes oxidativos de longa duração. Normalmente o ganho de massa está relacionado à formação de óxidos na superfície, mas no caso de amostras porosas o processo de oxidação pode

ser fortemente influenciado pelo nível de porosidade apresentado (SOTOMAYOR *et al.*, 2013).

Na Figura 30 é apresentado o resultado do ganho de massa com a evolução dos dias durante a realização dos testes oxidativos.

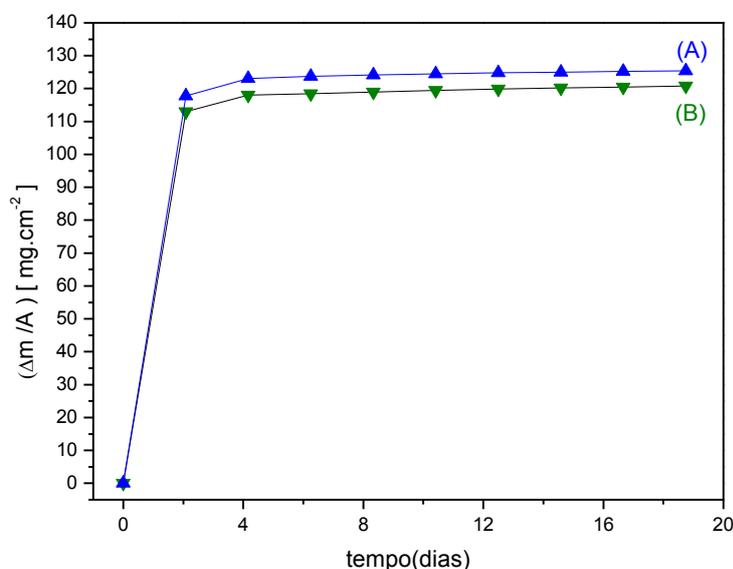


Figura 30: Ganho de massa de duas amostras (A) e (B) da liga FNC de diferentes lotes de fabricação, oxidadas a 800 °C em atmosfera ambiente durante 20 dias.

Conforme pode ser observado nessa figura, a cinética de oxidação segue a lei de Wagner definida no item 2.6.1 do capítulo 2. Durante os dois primeiros dias (50 horas), as amostras porosas sofreram um ganho expressivo de massa. Após esse tempo, constata-se que praticamente não houve variação na taxa de crescimento da camada de óxido, indicando a ocorrência de uma passivação eficiente da liga sob as condições do teste oxidativo realizado. Esse comportamento é similar ao verificado no aço AISI 430 também poroso (35% de porosidade) estudado por Sotomayor *et al.* (2013), com a vantagem da estabilidade de ganho de massa ser alcançada num tempo bem inferior aos 12 dias relatados por esses autores (Figura 31). Apesar desse fato, constata-se que o nível de oxidação das amostras estudadas nesse trabalho supera ao do aço AISI 430 mencionado, o que pode ser atribuído ao seu maior nível de porosidade (46%). Por outro lado, a passivação observada nos estágios finais de oxidação da liga, com redução significativa na taxa de oxidação pode ser atribuída a formação da camada protetora de espinélio ($\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$), conforme análise feita na tabela 11.

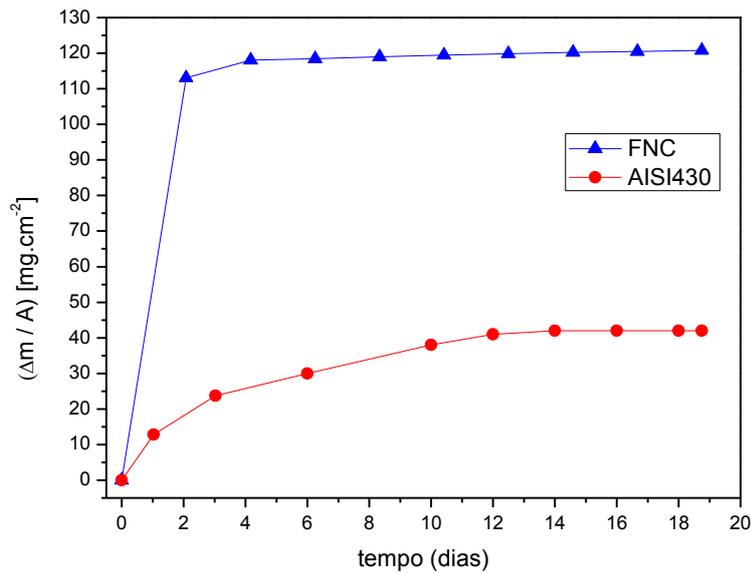


Figura 31: Comparação entre o ganho de massa para a amostra porosa da liga FNC e para o aço do tipo AISI 430 estudado Sotomayor *et al.* (2013), expostas ao ar ambiente a 800 °C.

Conforme mencionado no item 2.6.1, através da linearização do ganho de massa por área em função do tempo de oxidação ($(\Delta m/A)^2$ versus (t)) pode-se determinar os valores das constantes parabólicas de oxidação (K_p). Para efeito de comparação, na Figura 32 são exibidos os gráficos de $(\Delta m/A)^2$ versus (t) para amostras de aço AISI 430 com diferentes níveis de porosidade pesquisadas por Molin *et al.* (2010) e do material proposto no presente trabalho (FNC).

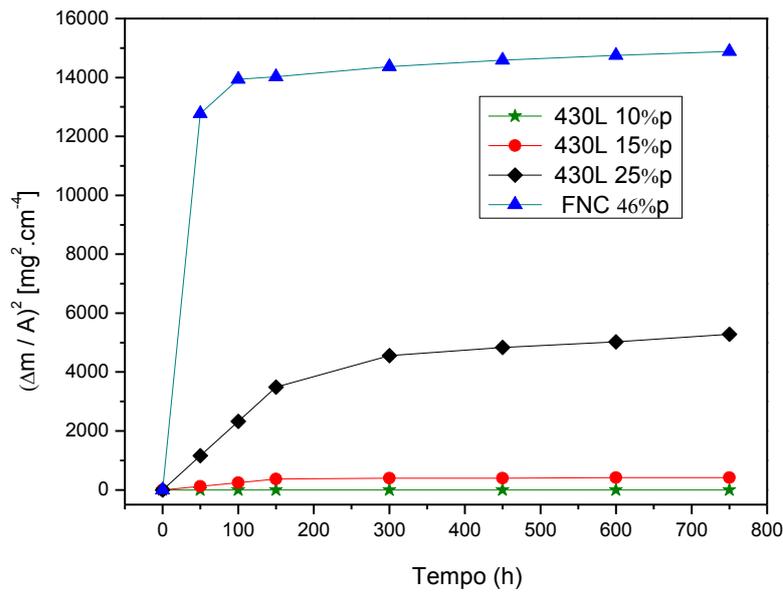


Figura 32: Gráfico de $(\Delta m/A)^2$ em função do tempo de oxidação a 800 °C em ar ambiente para amostras porosas da liga FNC e para o aço AISI 430 com 10%, 15 e 25% de porosidade estudadas por Molin *et al.* (2010) .

Através desse gráfico, MOLIN *et al.* (2010) verificaram que o ganho de massa foi inexpressivo para amostras do aço AISI 430 com níveis de porosidade da ordem de 10% e 15% em todos os intervalos de tempo de realização do teste oxidativo. Já a amostra com 25% de porosidade sofre um aumento acentuado de massa nas primeiras 150 h de oxidação, seguida de um processo de passivação após 300 h. Comparando-se a cinética de oxidação do aço FNC com essa amostra de aço AISI 430 com 25% de porosidade, verifica-se que o resultado é equivalente ao exibido na Figura 31 em relação ao aço AISI 430 com 35% de porosidade estudado por Sotomayor *et al.* (2013). Quanto maior o nível de porosidade maior é a taxa de corrosão dessas ligas resultando em um ganho de massa significativo em intervalos de tempo relativamente curtos.

Na Tabela 12 são mostrados valores da constante parabólica de oxidação (K_p) para alguns tipos de aços inoxidáveis de referência utilizados em PaCOS e para o aço desenvolvido no presente trabalho.

Tabela 12: Valores da constante parabólica de algumas ligas submetidas ao teste oxidativo a 800 °C em atmosfera ambiente.

Liga metálica	Característica da amostra	Condições do ensaio	K_p ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	Referência (Autor/ano)
AISI 444	densa	800 °C – 200h	$7,1. 10^{-13}$	(Conceição <i>et al.</i> , 2012)
AISI 430	densa	800 °C – 1000h	$6,1. 10^{-13}$	(Garcia, 2012)
ZMG 232	densa	800 °C – 1000h	$2,7. 10^{-13}$	(Antepara <i>et al.</i> , 2005)
Crofer 22 APU	densa	800 °C – 1000h	$0,28. 10^{-13}$	(Antepara <i>et al.</i> , 2005)
70Fe30Cr	densa	800 °C – 1000h	$0,57. 10^{-13}$	(Antepara <i>et al.</i> , 2005)
70Fe30Cr	30% porosa	800 °C – 1000h	$0,206. 10^{-10}$	(Antepara <i>et al.</i> , 2005)
70Fe30Cr	50% porosa	800 °C – 1000h	$0,650. 10^{-10}$	(Antepara <i>et al.</i> , 2005)
AISI 430	10% porosa	800 °C – 900h	$10,27. 10^{-13}$	(Molin <i>et al.</i> , 2010)
AISI 430	25% porosa	800 °C – 900h	$4,31.10^{-10}$	(Molin <i>et al.</i> , 2010)
AISI 430	35% porosa	800 °C – 480h	17.10^{-10}	(Sotomayor <i>et al.</i> , 2013)
FNC	46% porosa	800 °C – 1000h	$3,84.10^{-10}$	Presente trabalho

Embora o valor da constante parabólica recomendado na literatura para aplicações de aço inoxidável ferrítico em pilhas do tipo PaCOS-TI deva ser inferior a $10^{-14} g^2.cm^{-4} s^{-1}$ (Antepara, 2005), verifica-se que as ligas metálicas listadas na Tabela 12 não atingem esse patamar. Além disso, tal como previsto, os aços porosos apresentam valores bem superiores aos relatados para os aços densos. Comparando a liga desenvolvida nessa tese (FNC) com outros aços porosos, constata-se que o

resultado foi significativamente positivo, cerca de cinco vezes menor que o aço AISI 430 investigado por Sotomayor *et al.* com 35% de porosidade. No entanto, deve ser ressaltado o fato da liga 70Fe30Cr com 50% de porosidade ter apresentado um resultado melhor, o que pode estar associado ao seu maior teor de cromo. Apesar desse resultado, o teor elevado de Cr poderia fragilizar o material devido a formação de fase sigma, comprometendo o seu emprego na faixa de temperatura de operação das PaCOS-TI.

Segundo Molin *et al.*, (2011) o número de ligas metálicas na forma de pó ainda era limitado, sendo que o principal requisito para aplicações em PaCOS é a formação de óxido de cromo. Tal óxido além de propiciar boa condutividade elétrica atua como camada protetora. Por outro lado, teores elevados de Cr ainda que sejam eficazes para aços densos podem ser considerados insuficientes para aços porosos. A disponibilidade de grandes áreas para a formação de óxidos ocasiona problemas de degradação do material. Para longa estabilidade das PaCOS-TI, a resistência a corrosão desempenha um papel crucial e deve ser aumentada. A degradação em aços densos é frequentemente resolvida com a aplicação de revestimentos protetores em sua superfície, o que reduz a taxa de crescimento da camada de óxido e a resistência elétrica interfacial. Na literatura há vários relatos sobre propriedades de revestimentos para aços densos, ao contrário de ligas porosas para aplicações em PaCOS-TI, cujas características ainda não são bem conhecidas (KARCZEWSKI *et al.*,2015).

4.6 - Caracterização Morfológica

A análise morfológica da liga FNC sinterizada e da amostra após os testes oxidativos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) a fim de avaliar a conectividade dos grãos, a contiguidade dos poros, grau de porosidade das amostras, rugosidade e presença de imperfeições tais como trincas e defeitos.

Na Figura 33 (a) e (b) são apresentadas micrografias, com aumentos de, 2000X e 5000X, da amostra da liga FNC sinterizada. As imagens revelam uma microestrutura com quantidade aparentemente significativa de poros necessária à difusão dos gases reagentes e produtos. Os poros são oriundos da pirólise dos materiais orgânicos (ácido esteárico e uréia). A evolução dos gases de decomposição cria um caminho e, conseqüentemente, obtém-se uma microestrutura com poros interconectados e tortuosos. A micrografia com 2000X de aumento exhibe microestrutura homogênea, livre de defeitos, com distribuição uniforme de poros e de grãos.

O aspecto é de uma amostra mecanicamente rígida com grãos fortemente interconectados pelo empescoamento nas regiões de contato entre as suas partículas.

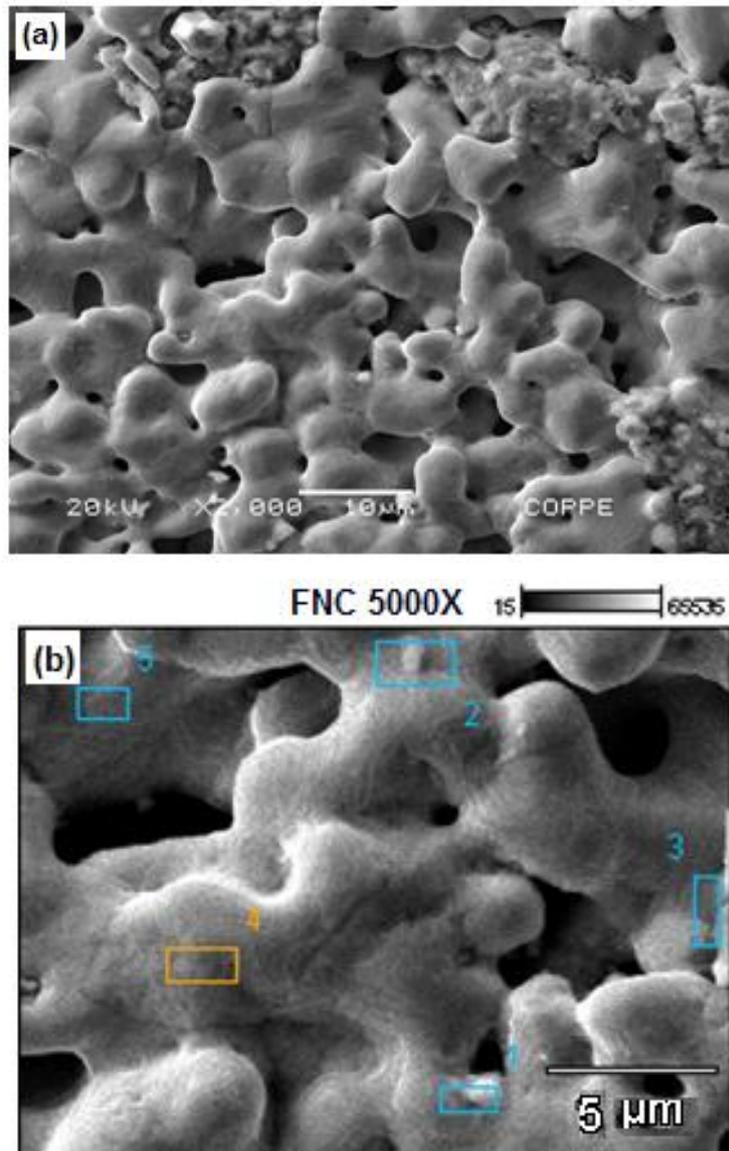


Figura 33: Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga FNC sinterizada com aumento de (a) 2000X e (b) 5000X.

A identificação e a distribuição dos elementos químicos presentes na composição da amostra foi realizada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os espectros de EDS, considerando o mapeamento das regiões enumeradas de 1 a 5 (pontos; pt1, pt2, pt3, pt4 e pt5) em destaque na micrografia da Figura 33 (b) com aumento de 5000X, são apresentados na Figura 34.

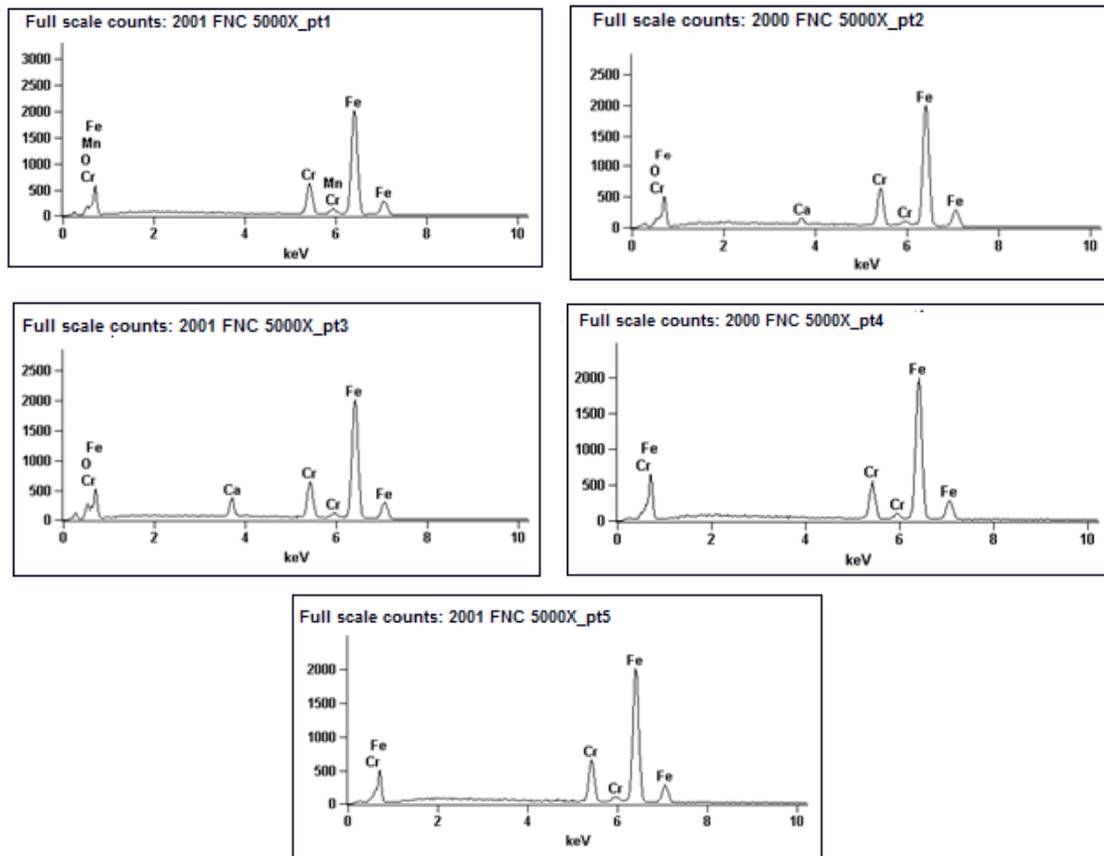


Figura 34: Espectros obtidos por EDS em cinco pontos diferentes da superfície da liga FNC sinterizada.

Os espectros de EDS exibidos na Figura 34 revelam predominância de picos correspondes aos elementos principais Fe e Cr, sendo também observada a presença de Mn no ponto 1 (pt1). A existência de Ca (pt2 e pt3) pode ser associado à impureza contraída no interior do forno durante a etapa de sinterização. O pico referente ao O (pt1, pt2 e pt3) provem do processo inicial de oxidação da liga, devido ao oxigênio residual no interior do forno.

Na Figura 35 (a) e (b) são apresentadas micrografias de amostra da liga FNC, com aumentos de 2000X e 5000X, submetida ao teste oxidativo durante 300 h.

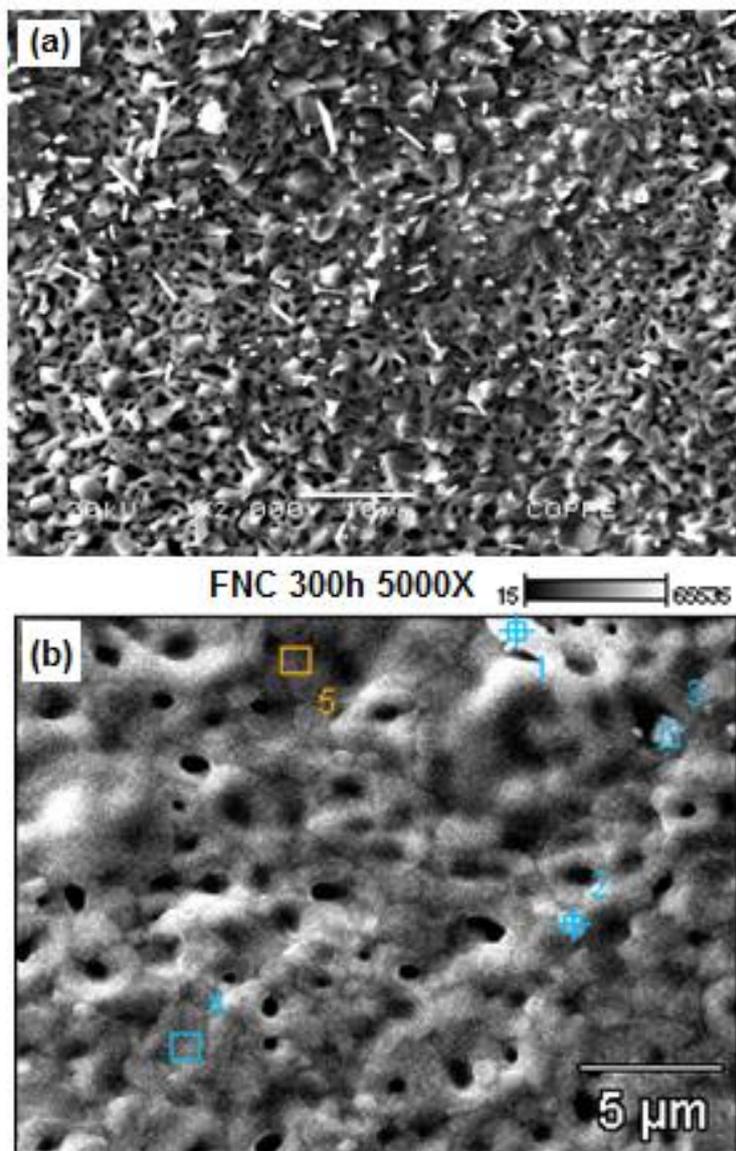


Figura 35: Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga FNC submetida à 300 h de oxidação e com aumento de (a) 2000X e (b) 5000X.

Na Figura 34 (a) observa-se que a superfície da amostra foi coberta por produtos de corrosão com partículas de óxidos tendo o formato de pequenas agulhas. A Figura 35 (b) verifica-se claramente uma camada de óxidos provenientes da oxidação da liga, com evidência para a perda dos contornos de grãos.

Os espectros de EDS (Figura 36) das regiões marcadas na Figura 35 (b) indicam que a camada de óxido é rica em Fe e Cr confirmando a indicação obtida por difração de raios X da formação de óxidos a base desses elementos. Já os picos do Ce exibidos no ponto 1 (pt1) podem estar associados a segregação em algumas partículas que não foram bem dispersas durante a etapa de homogeneização dos pós.

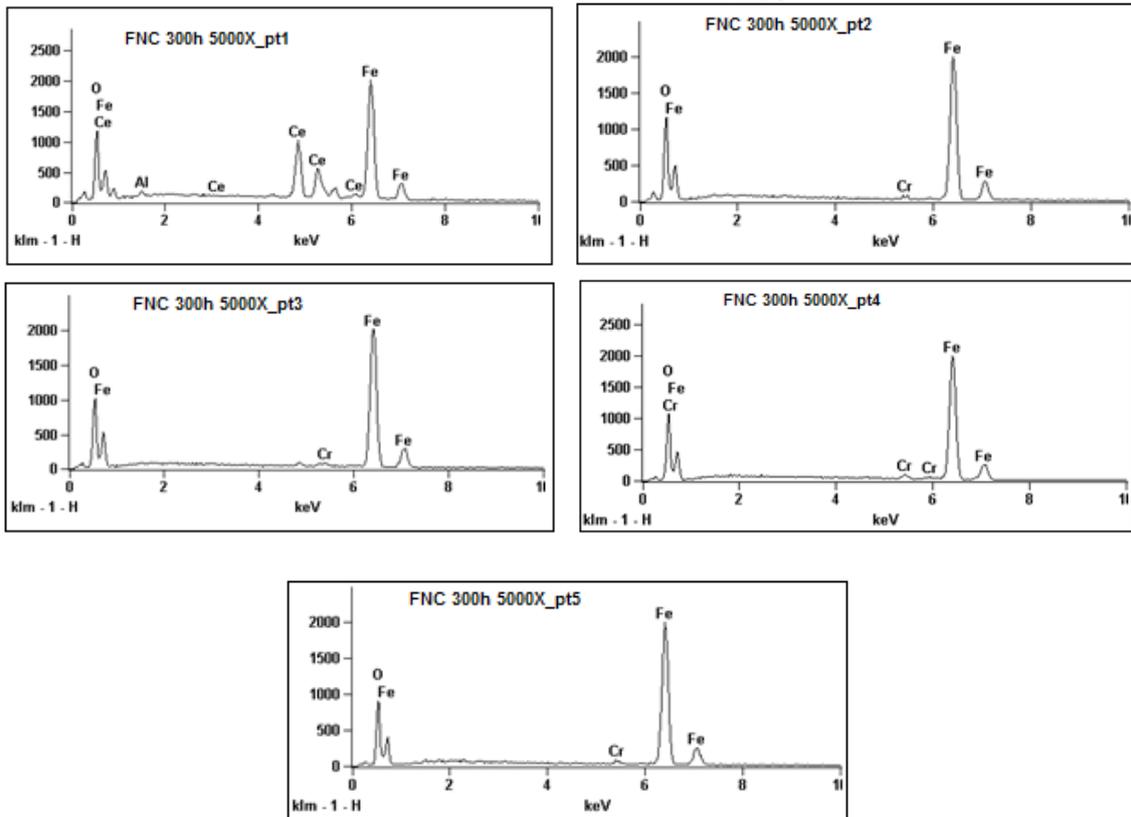


Figura 36: Espectros obtidos por EDS em cinco pontos diferentes da superfície da amostra da liga FNC oxidada durante 300 h.

Nas Figuras 37 e 38 são apresentados a micrografia da liga FNC oxidada durante 1000 h e os espectros de EDS das regiões em destaque na imagem de MEV, respectivamente.

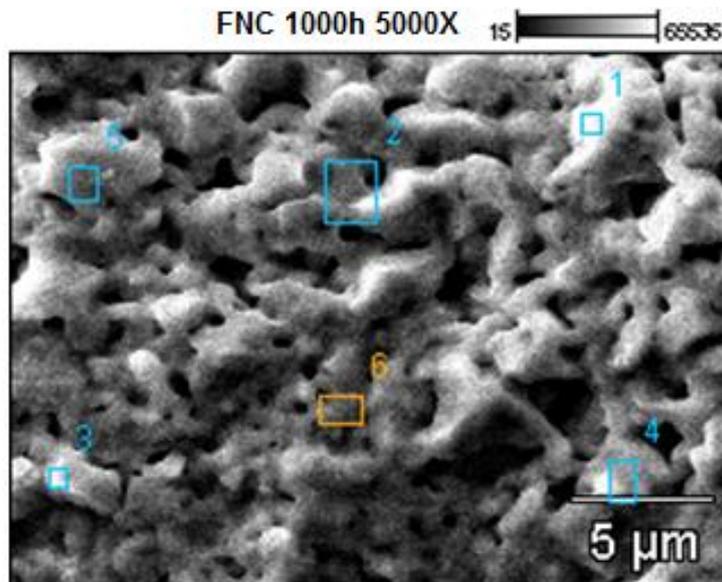


Figura 37: Micrografia obtida por MEV da superfície da liga FNC submetida com 1000 h de oxidação e aumento de 5000X.

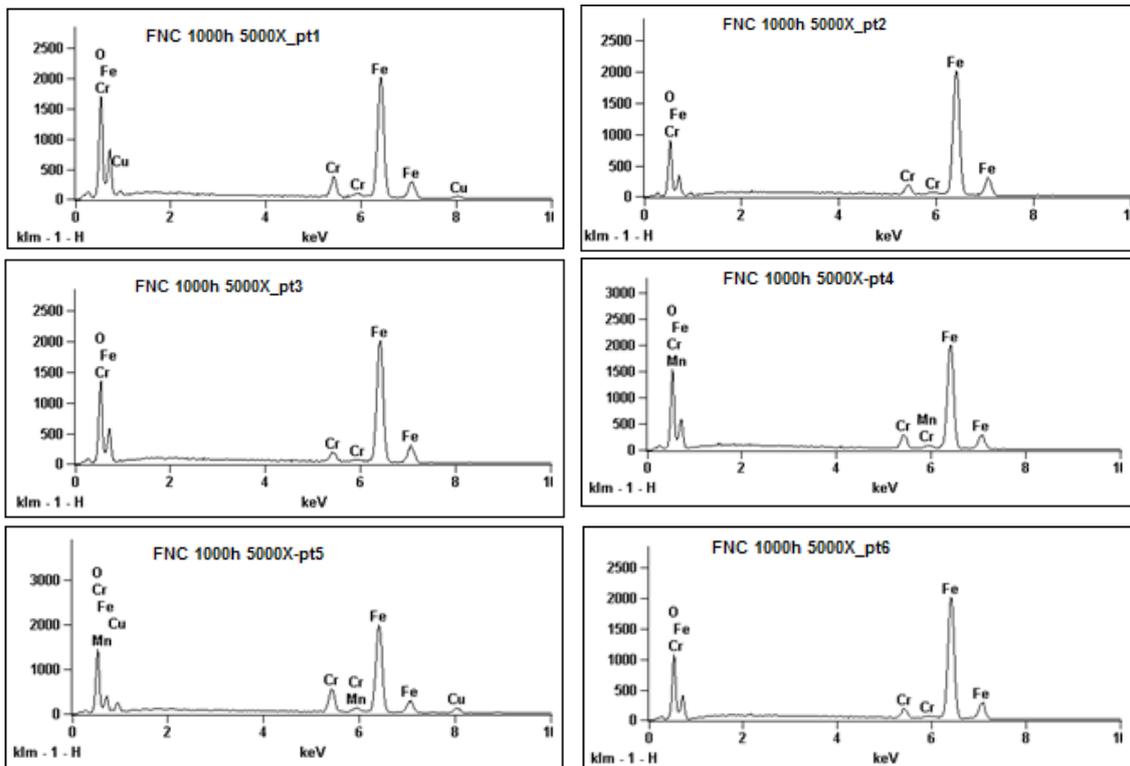


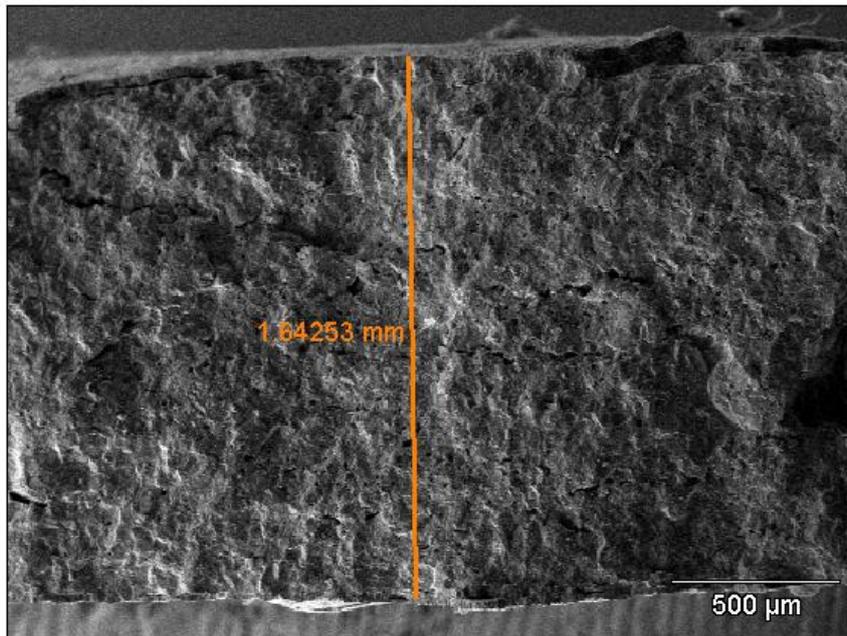
Figura 38: Espectros obtidos por EDS em seis regiões diferentes da superfície de amostra da liga FNC oxidada durante 1000 h.

Os espectros de EDS exibidos na Figura 38 revelam picos correspondentes aos elementos químicos Fe, Cr, Mn, Cu e O. Com esse resultado fica evidente que além de óxidos a base de Fe e Cr, tempos de oxidação superiores a 300 h favorecem a formação de óxidos com Cu e Mn, estando também de acordo com os resultados obtidos por difração de raios X.

A Figura 39 apresenta as micrografias da secção transversal da liga FNC oxidada durante 1000 h, com destaque para a espessura da amostra. Na confecção das pastilhas foram utilizados aproximadamente 2,0 g dos pós metálicos precursores visando a obtenção de uma amostra sinterizada com espessura entre 1,0 mm e 2,0 mm. A amostra porosa obtida apresenta espessura de 1,64 mm (Figura 39), sendo alcançado o objetivo proposto. A espessura alcançada está de acordo com a faixa recomendada na literatura (1-5mm) para suportes mecânicos metálicos [BADWAL *et al.*, 2014], mostrando-se adequada a um bom transporte de massa pelo volume da liga metálica.

Na Figura 40 são exibidos os espectros de EDS dos pontos marcados ao longo da secção transversal da amostra oxidada a 1000 h e apresentada na Figura 39.

FNC 1000h T 500X 15 65535



FNC 1000h T 500X 15 65535

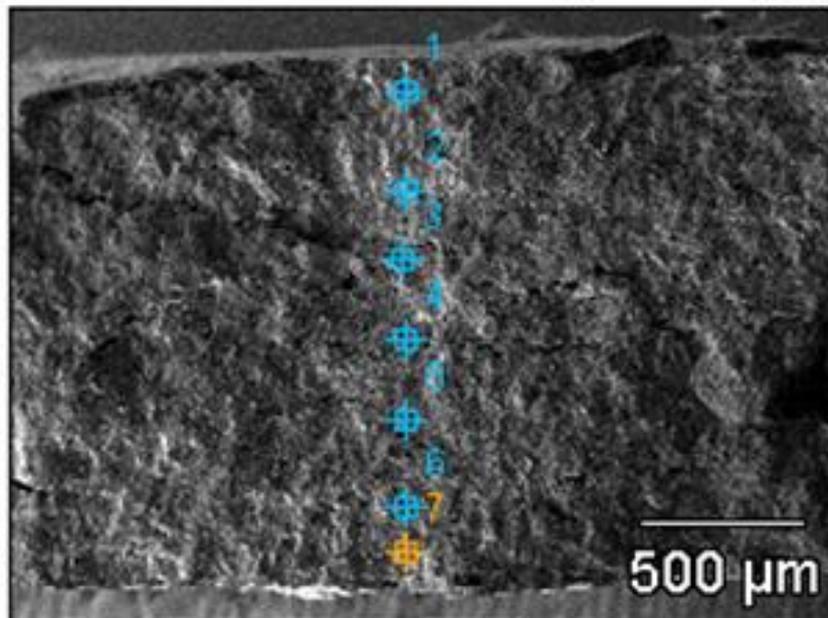


Figura 39: Micrografia obtida por MEV da secção transversal da amostra da liga FNC com 1000 h de oxidação e aumento de 500X.

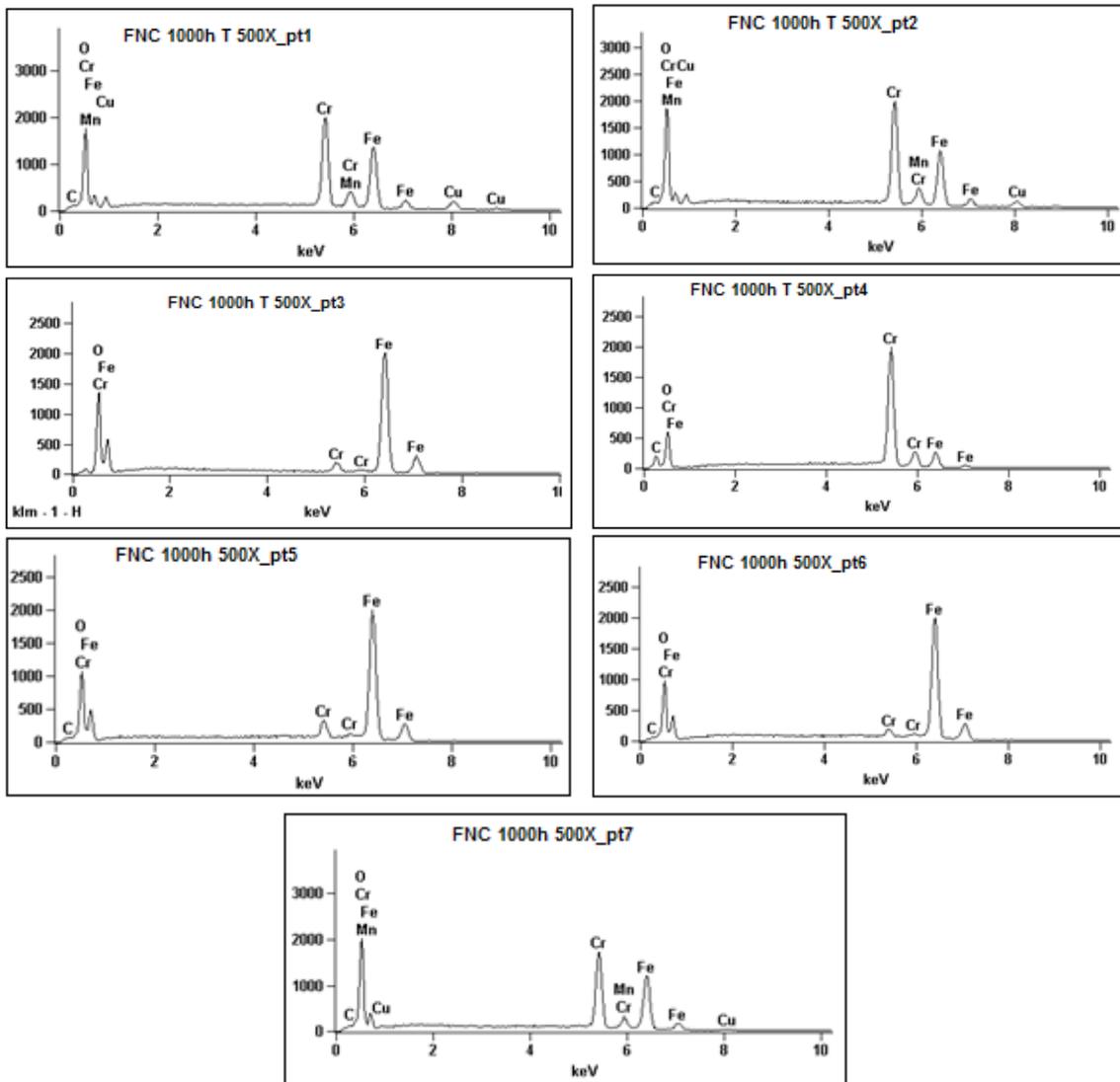


Figura 40: Espectros obtidos por EDS em sete pontos diferentes na secção transversal da amostra da liga FNC oxidada durante 1000 h.

As análises de EDS mostradas na Figura 40 indicam que a estrutura da liga é composta de uma matriz de Fe Cr e uma camada rica em Cu e Mn em regiões próximas as superfícies externas da amostra (pt1, pt2 e pt7).

A análise de mapeamento por EDS da secção transversal da liga FNC oxidada a 1000 h é apresentada na Figura 41. As imagens mostram que os elementos estão uniformemente distribuídos ao longo da espessura da amostra, no entanto, o mapeamento químico do elemento Cr revelou uma distribuição menos homogênea em relação aos demais elementos.

O mapeamento revelou uma maior incidência de Fe, Cr e O corroborando com a composição inicialmente proposta neste trabalho cujos elementos ferro e cromo encontram-se em maior concentração. Já a presença de oxigênio é atribuída à

oxidação da liga FNC, confirmada pelos resultados de difração de raios X quanto à predominância de óxidos à base de Fe e Cr. Cabe ressaltar que a elevada incidência de oxigênio, oriundo da presença dos óxidos no mapeamento da imagem da secção transversal da liga FNC, está associada a alto grau de porosidade das amostras produzidas, o que favoreceu a oxidação da estrutura interna dessa liga metálica.

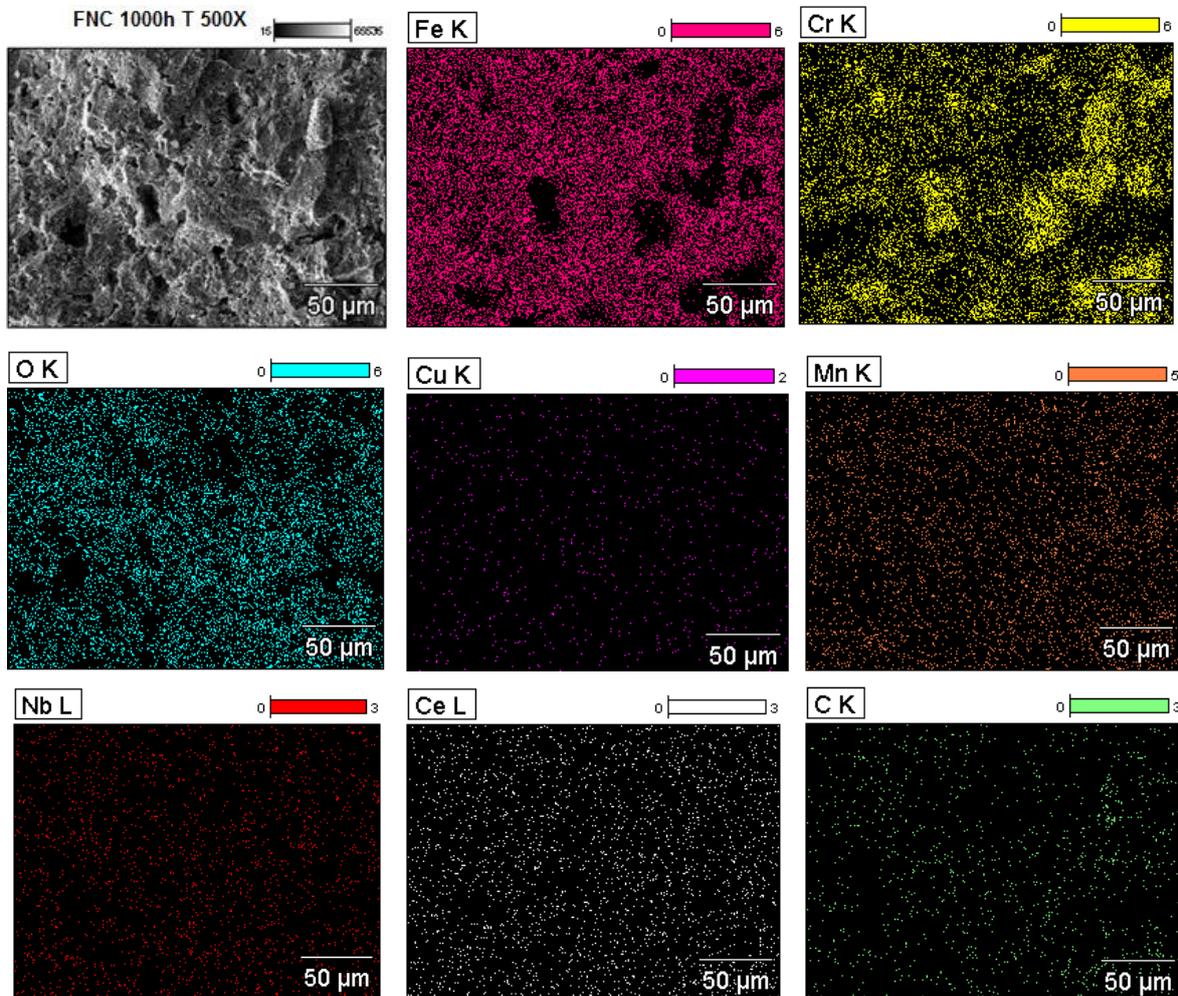


Figura 41: Mapeamento por EDS dos elementos presentes na secção transversal de amostra da liga FNC oxidada durante 1000 h.

4.7 - Caracterização Elétrica

4.7.1 - Medidas de Resistência Específica por Área (REA).

A caracterização elétrica da camada de óxido formada em amostras oxidadas a 800 °C ao ar ambiente é mostrada na Figura 42 (a) e (b). As medidas foram realizadas após as amostras serem submetidas a 45 h de pré-oxidação.

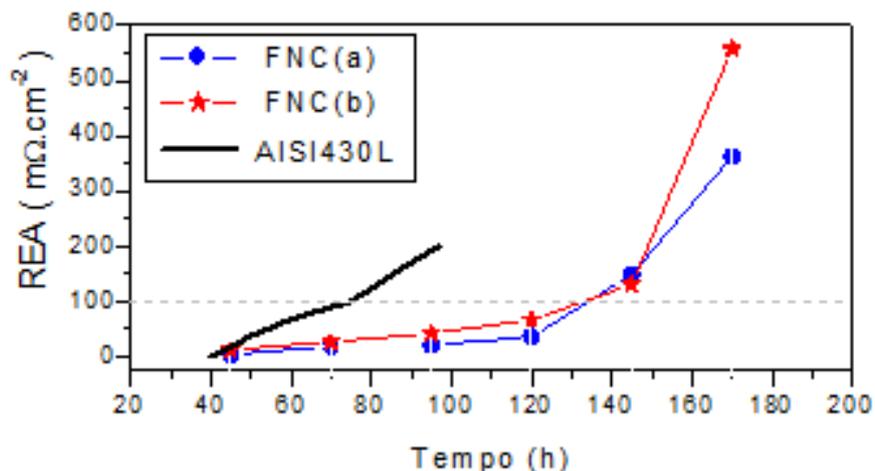


Figura 42: Resistência específica por área da camada de óxido formada sobre amostras da liga FNC de dois lotes diferentes de fabricação (a) e (b), e para o aço do tipo AISI 430L poroso estudado por Molin *et al.* (2008).

Após aproximadamente 90 h de medida com tempo total de 135 h de tratamento térmico a 800 °C, a REA alcança o patamar de 100 mΩcm², que é considerado o nível máximo permitido para componentes de PaCOS. Entretanto, esse resultado supera ao do aço AISI 430 também poroso estudado por Molin *et al.* (2008), no o qual o valor limite é atingido com 30 h de medida e após 45 h de pré-oxidação, conforme exibido nessa figura.

Para efeito de comparação esses mesmos autores, através de sua revisão bibliográfica, citam que para um aço inoxidável ferrítico 430 denso, a REA alcançou 100 mΩcm² com 500 h a 800 °C e, após este tempo o aço exibiu acentuado aumento deste parâmetro. Entretanto, vale ressaltar que na literatura disponível ainda são limitados dados sobre a REA de ligas porosas, em contraposição aos das ligas densas. Para operações em temperaturas intermediárias recomenda-se que aço poroso seja revestido com um filme protetor com a finalidade de reduzir a cinética de oxidação e, conseqüentemente, menores valores para a REA. Devido a estrutura complexa das ligas porosas, poucos métodos de deposição, dentre os inúmeros utilizados para peças metálicas sólidas planas e interconectores, são viáveis de serem empregados [DA CONCEIÇÃO *et al.*, 2013]. Métodos tais como serigrafia, spin coating e spray assistido por plasma não são considerados apropriados para revestir as superfícies internas de poros existentes em estruturas porosas. Nestes casos a técnica sol-gel dip-coating surge como alternativa viável de ser adotada. Nessa técnica, o substrato é imerso em uma solução e em seguida retirado com velocidade e ângulo de inclinação controlados sob temperatura e atmosfera pré-definidos. Esta

técnica é considerada adequada para deposições em grandes áreas superficiais [YAN *et al.*, 2015].

4.7.2 - Medida de Resistência Específica por Área com a variação da temperatura

Seguindo o procedimento descrito no item 3.3.8.2, a dependência da REA com a temperatura foi verificada numa amostra do aço ferrítico FNC, após a mesma ser submetida ao teste oxidativo a 800 °C durante 300 h em ar ambiente. Após esse tempo, o estudo foi realizado tendo início no resfriamento e efetuando-se 05 medidas sucessivas entre etapas alternadas de resfriamento e aquecimento. Os resultados obtidos são apresentados na figura 43 através de curvas de (REA/T) versus (1/T) traçadas em escala logarítmica.

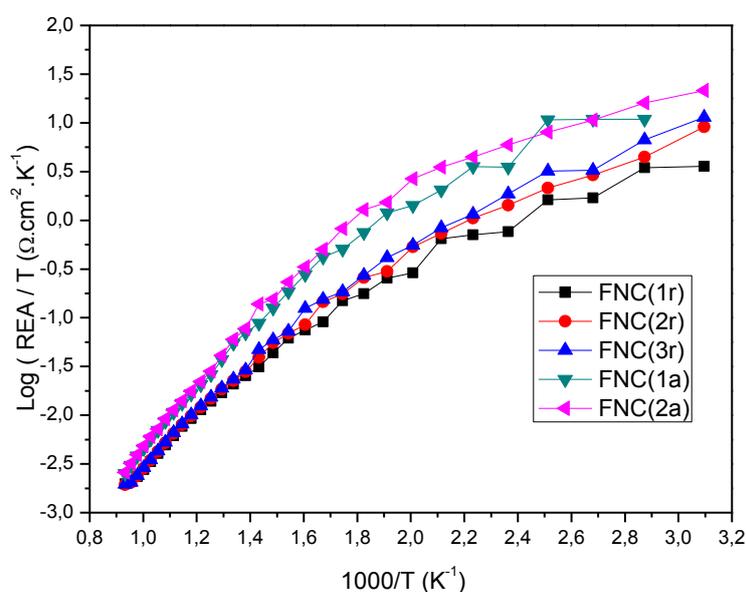


Figura 43: Variação da REA em função da temperatura para amostra do aço FNC sob etapas sucessivas e alternadas de (a) aquecimento e (r) resfriamento.

Por meio dessa figura, constata-se que a REA sofre uma redução com a elevação da temperatura conforme descrito pela equação de Arrhenius (Equação 09) evidenciando o comportamento típico de semicondutores. Essa medida representa somente a resistência elétrica da camada de óxido e seus contatos interfaciais (com metal base e eletrodos), pelo fato da resistência elétrica do metal base ser desprezível em relação aos óxidos formados.

Visando a aplicação em PaCOs operadas em temperaturas intermediárias, esses resultados encontram-se destacados na Figura 44.

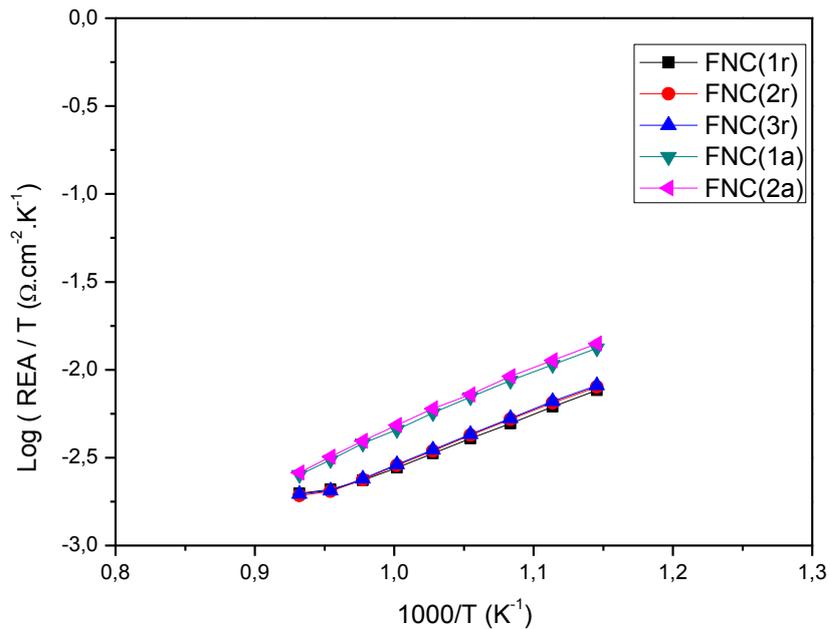


Figura 44: Variação da REA em função da temperatura para o aço FNC sob etapas sucessivas de (a) aquecimento e (r) resfriamento entre 600 °C e 800 °C.

Na Figura 45 são comparados os resultados dessa liga com os materiais estudados por Antepará *et al.* (2005) (Crofer 22 APU, ZMG 232, liga ferrítica 70Fe30Cr) também oxidados em ar a 800 °C durante 200 h e 1000 h. Nessa Figura verifica-se que os valores de REA da liga FNC são superiores em toda a faixa de temperatura considerada. Este resultado pode ser explicado pela intensa oxidação sofrida pela liga decorrente do seu elevado nível de porosidade, com formação de grande quantidade de hematita conforme comprovado pelas análises de raios X.

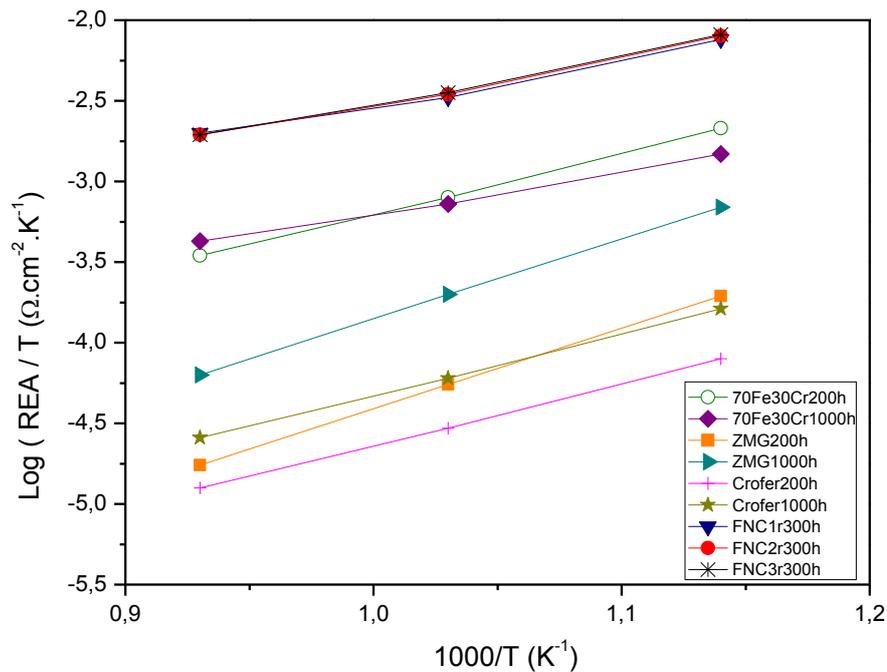


Figura 45: Comparação da dependência da REA com a temperatura entre amostras da liga FNC oxidadas durante 300 h ao ar e para amostras do aço tipo Crofer 22 APU, ZMG e da liga ferrítica 70Fe30Cr oxidadas em ar a 800 °C durante 200 h e 1000 h estudadas por Antepara *et al.*, (2005).

Por meio deste gráfico, ao traçar curvas de (REA / T) versus $(1 / T)$ em uma escala logarítmica, foi possível determinar a energia de ativação para o movimento dos portadores de carga associada a REA de cada uma dessas ligas, resultante da contribuição de seus processos oxidação somado aos mecanismos de condução elétrica. Na Tabela 13 encontram-se explicitados alguns valores de energia de ativação para a REA dessas ligas.

Tabela 13: Valores da energia de ativação para REA de algumas ligas oxidadas à 800 °C em ar ambiente [ANTEPARA *et al.*, 2005].

Liga metálica	Tempo de oxidação	etapa	Energia de ativação (eV)
Crofer 22 APU (Lote1)	200 h	aquecimento	0,8
		resfriamento	0,93
	1000 h	aquecimento	0,99
		resfriamento	
Crofer 22 APU (Lote2)	200 h	aquecimento	1,02
		resfriamento	0,99
ZMG 232	200 h	aquecimento	1,02
		resfriamento	0,99
	1000 h	aquecimento	0,99
		resfriamento	
70Fe30Cr (densa)	200 h	aquecimento	0,68
		resfriamento	
70Fe30Cr (densa)	1000 h	aquecimento	0,55
		resfriamento	
FNC	300 h	aquecimento	0,60
		resfriamento	

Estabelecendo-se uma comparação com ligas especiais tais como Crofer 22 APU e ZMG 232, constata-se que a liga FNC apresentou menor valor de energia de ativação, independente do tempo de oxidação, o que pode estar associado a natureza da camada de óxidos formada, tal como descrito no item 4.4. Em relação à liga ferrítica 70Fe30Cr, nota-se que os valores são bastante similares mesmo quando esta foi oxidada durante 1000h. Todavia, todos esses valores são bem menores que o mencionado por Wang *et al.* (1995) para um cristal puro de Cr_2O_3 , da ordem de 3,6 eV, indicando comportamento extrínseco para todas essas ligas. Este resultado pode ser fundamentado por uma publicação de Zhu e Deevi (2003), ao relatarem que condutividade do Cr_2O_3 formado sobre ligas a base de ferro ser normalmente inferior ao valor esperado para o óxido de cromo formado sobre ligas a base de Cr. Esses pesquisadores mencionam que este fato deve-se a condutividade da camada desse óxido ser dominada por impurezas, que para o caso da liga FNC desenvolvida neste trabalho correspondem aos elementos de liga presentes em sua composição.

De acordo com Zhu e Deevi (2003), a princípio metais com baixa cinética de crescimento da camada de óxido aliada a alta condutividade eletrônica seriam os preferidos para aplicações em temperaturas intermediárias, o que implicaria em reduzir significativamente o valor de REA. No entanto, para a maioria dos metais esta combinação é mutuamente exclusiva.

5 - CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que a liga proposta nesta tese de doutorado, apresentou características importantes que atendem aos principais requisitos necessários para a sua aplicação como suportes metálicos porosos em PaCOS-TI. Essa conclusão é fundamentada na análise feita para as seguintes propriedades:

-O valor do coeficiente de expansão térmica do material estudado obtido por dilatométrica, ($\alpha = 13 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$), na faixa de temperatura entre 50 e 700 °C, satisfaz o critério de compatibilidade térmica com os demais componentes de pilhas do tipo PaCOS-TI;

-Os testes oxidativos realizados a 800 °C em ar ambiente mostram que o ganho de massa nos estágios iniciais de oxidação é intenso. No entanto, o valor obtido para a constante da lei parabólica de oxidação (K_p) igual a $3,84 \cdot 10^{-10} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ foi significativamente positivo comparado a outras ligas porosas tais como aço AISI 430 e a liga 70Fe30Cr;

-O valor limite aceitável para a REA igual a $100 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ para aplicações em PaCOS é atingido com 135 h. Esse tempo é superior aos aços porosos comerciais do tipo AISI 430 citados na literatura para aplicações em PaCOS-TI;

-A técnica de difração por raios X (DRX) indica a formação de óxidos a base de Fe e Cr nos estágios iniciais de oxidação. A partir de 150 h há predominância de Fe_2O_3 , sendo, também, observado o surgimento de um composto contendo Cu e Mn com estrutura do espinélio ($\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$) a partir de 300 h de oxidação. Aliada a composição química, a formação dessa fase explica a excelente cinética de oxidação obtida para a liga desenvolvida;

- A caracterização elétrica obtida através da análise de curvas $\log(\text{REA}/T) \times (1/T)$ revela comportamento típico de semicondutores. Os valores mais elevados comparados a outros aços inoxidáveis tais como Crofer 22 APU, ZMG 232 e a liga

70Fe30Cr está relacionado a formação de Fe_2O_3 acarretando em diminuição na sua condutividade elétrica.

Além dessas propriedades apresentadas, o valor encontrado para porosidade em torno de 46%, tanto pelo método de Arquimedes quanto pela técnica de Porosimetria de mercúrio, é considerado suficiente para permitir o fluxo dos gases envolvidos nas reações eletroquímicas no interior da PaCOS, mesmo quando combustíveis diferentes do hidrogênio são utilizados.

6 - SUGESTÕES

Visando dar continuidade ao desenvolvimento desse estudo sugere-se para trabalhos futuros:

-Efetuar medidas de resistência específica por área (REA) em amostras oxidadas ao ar a 800 °C em intervalos de tempo superiores a 300 h;

-Utilizar outra técnica de caracterização elétrica como, por exemplo, medida de resistência de folha em temperatura ambiente, para amostras submetidas a diferentes tempos de oxidação a 800 °C;

-Investigar o efeito da porosidade no ganho de massa obtido em testes oxidativos e no coeficiente de expansão térmica das pastilhas produzidas;

-Aplicar revestimentos a base de manganês, cobre e/ou cobalto com estrutura do espinélio por spray pirólise ou sol-gel dip-coating na superfície das pastilhas metálicas porosas, e analisar o efeito causado na taxa de oxidação das amostras obtidas;

-Avaliar o desempenho eletroquímico de PaCOS operadas por etanol e suportadas pela liga metálica proposta em temperaturas intermediárias.

CAPÍTULO 7

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALNEGREN, P., 2012, *Oxidation behavior of selected FeCr alloys in environments relevant for solid oxide electrolysis applications*. Master Thesis, Gothenburg, Alemanha.

ANTEPARA, I., VILLARREAL, I., LECANDA, N., *et al.*, "Evaluation of ferritic steels for use as interconnects and porous metal supports in IT-SOFCs". **Journal of Power Sources**, v. 151, pp. 103-107, 2005.

BADWAL, S. P. S., Giddey, S., Munnings, C., *et al.*, "Review of Progress in High Temperature Solid Oxide Fuel Cells", **Solid State Ionics**, v.50, pp. 23-37, 2014.

BAUTISTA, A., GONZALÉZ-CENTENO, A. BLANCO G., *et al.*, "Application of EIS to the study of corrosion behavior of sintered ferritic stainless steels before and after high-temperature exposure", **Materials Characterization**, v. 59, pp. 32-39, 2008.

BI, Z. H., ZHU, J. H., DU, S. W. *et al.*, "Effect of alloy composition on the oxide scale formation and electrical conductivity behavior of Co-plated ferritic alloys", **Surface and Coatings Technology**, v. 228, pp. 124-131, 2013.

BARELLI, L., BARLUZZI, E., BIDINI, G., "Diagnosis methodology and technique for solid oxide fuel cells: A review", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, pp. 5060-5074, 2013.

BRANDNER, M., BRAM, M., FROITZHEIM, J., BUCHKREMER, H. P., *et al.*, "Electrically conductive diffusion barrier layers for metal-supported SOFC", **Solid State Ionics**, v. 179, pp. 1501-1504, 2008.

CALLISTER JR., W. D., **Ciência e Tecnologia de Materiais: Uma Introdução**, LTC, 2002.

CIMENTI, M., HILL, J. M., “Thermodynamic analysis of solid oxide fuel cells operated with methanol and ethanol under direct utilization, steam reforming, dry reforming or partial oxidation conditions”, **Journal of Power Sources**, v.186, n.2, pp. 377-384, 2009a.

CIMENTI, M., HILL, J. M., “Direct utilization of liquid fuels in SOFC for portable applications: Challenges for the selection of alternative anodes”, **Energies**, v.2, n.2, pp. 377-410, 2009b.

CIMENTI, M., HILL, J. M., “Direct utilization of methanol and ethanol in solid oxide fuel cells using Cu–Co(Ru)/Zr_{0.35}Ce_{0.65}O_{2-δ} anodes”, **Journal of Power Sources**, v.195, pp. 3996-4001, 2010.

DA CONCEIÇÃO, L., DESSEMOND, L., DJURADO, E., *et al.*, “Thin films of La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-δ} dip coated on Fe-Cr alloys for SOFC metallic interconnect”, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.38, pp. 15335-15347, 2013.

DA CONCEIÇÃO, L., 2012, *Filmes cerâmicos a base de La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ depositados em ligas de Fe-Cr aplicadas como interconector de célula a combustível de óxido sólido*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

DA SILVA, C. A., DE MIRANDA, P. E. V., “Synthesis of LaAlO₃ based materials for potential use as methane-fueled solid oxide fuel cell anodes”, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.40, pp. 10002-10015, 2015.

DAW, J. E., REMPE, J. L., KNUDSON, D. L., *et al.*, “Thermal expansion coefficient of steels used in LWR vessels”, **Journal of Nuclear Materials**, v.376 pp. 211-215, 2008.

DELFORGE, D. Y. M., FERREIRA, I., DA SILVA, C. G. R., *et al.*, “Sinterização de uma mistura de cavaco de aço inoxidável com pó do mesmo material. Uma nova tecnologia para a reciclagem de metais?” **Revista Escola de Minas**, v. 60, n.1, pp. 95 -100 Ouro Preto, MG, Brasil, 2007.

EBRAHIFIMIFAR, H., ZANDRAHINI, M., “Mn coating on AISI 430 ferritic stainless steel by Pack cementation method for SOFC InterConnect applications”, **Solid State Ionics**, v. 183, pp. 71-79, 2011.

FAES, A., HESSLER-WAISER, A., ZRYD, A., *et al.*, “A Review of Redox Cycling of Solid Oxide Fuel Cells Anode” **Membranes**, v. 2, pp. 585-664, 2012.

FERGUS, J. W., HUI, R., LI, X., *et al.*, “Solid Oxide Fuel Cells – Materials Properties and Performance”, **CRC Press Taylor & Francis Group**, 2009.

FONTANA, S., AMENDOLA, R., CHEVALIER, S., *et al.*, “Metallic interconnects for SOFC: characterization of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys”, **Journal of Power Sources**, v. 171, pp. 652-662, 2007.

FONTANA, S., CHEVALIER, S., CABOCHE, G., “Metallic interconnects for solid oxide fuel cell: Effect of water vapour on oxidation resistance of differently coated alloys.” **Journal of Power Sources**, v.193, pp. 136-145. 2009.

FRANGINI, S., MASCI, A., MCPHAIL, S. J., *et al.*, “Degradation behavior of a commercial 13Cr ferritic stainless steel (SS405) exposed to an ambient air atmosphere for IT-SOFC interconnect applications”, **Materials chemistry and Physics**, v. 144, pp. 491-497, 2014.

FUEL CELL HANDBOOK. 7^a. ed., U. S. Department Of Energy, Morgantown, West Virginia, 2004. p. 427, 2004.

GARCIA, E. M., 2012, *Aço AISI recoberto com cobalto de pilhas de celular: uso como interconector para pilhas a combustível de óxido sólido*. Tese de D.Sc., Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG, Brasil.

GEMELLI, E., **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. LTC, 2001.

GENTIL, V., **Corrosão**. LTC, 2003.

GERMAN, R. M., **Powder Metallurgy Of Iron And Steel**. Wiley Interscience, 1998.

GORTE, R. J., VOHS, J. M., “Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbon”, **Journal of Catalysis**, v. 216, pp.477-486, 2002.

GRUPO SETORIAL DA METALURGIA DO PÓ, **A Metalurgia do Pó: Alternativa Econômica Com Menor Impacto Ambiental**. Grupo Setorial de Metalurgia, 2009.

HAILE, S. M., “Fuel cell materials and components”, **Acta Materialia**, v.51, pp. 5981-6000, 2003.

HANDBOOK OF STAINLESS STEEL. Avesta Research Centre, Sweden, 2013.

HENNE, R., “Solid Oxide Fuel Cells: A Challenge for plasma deposition Processes”, **Journal of Thermal Spray Technology** v.16, n.3, pp. 381-403, 2007.

HIGGINS, R. A., **Propriedades e Estruturas dos Materiais em Engenharia**. Difel, 1982.

HOSSEINI, N., ABBASI, M. H., KARIMZADEH, F., *et al.*, “Development of $\text{Cu}_{1,3}\text{Mn}_{1,7}\text{O}_4$ spinel coating on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnects”, **Journal of Power Sources**, v.273, pp. 1073-1083, 2015.

HOSSEINI, N., KARIMZADEH, F., ABBASI, M. H., CHOI, G. M., “Microstructural characterization and electrical conductivity of $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($0,9 \leq x \leq 1,3$) spinels produced by optimized glycine-nitrate combustion and mechanical milling processes”, **Ceramics International**, v. 40, pp. 12219-12226, 2014.

HOTZA, D., DA COSTA, J. C. D., “Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil”, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, pp. 4915-4935, 2008.

HUI, S., YANG, D., WANG, Z., *et al.*, “Metal-supported solid oxide fuel cell operated at 400-600 °C”, **Journal of Power Sources**, v.167, pp.336-339, 2007.

IRVINE, J. T. S., CONNOR, P., **Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figures - Past Present and Future Perspectives for SOFC Technologies**. Springer, 2013.

JAMIL, S. M., OTHMAN, M. H. D., RAHMAN, M. A., *et al.*, “Review Recent fabrication techniques for micro-tubular solidoxide fuel cell support: A review”, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, pp. 1-22, 2015.

JENKINS, R., GOULD, R. W., GEDCKE, D., **Quantitative X-ray Spectrometry**. Marcel Dekker, 2^a. ed. New York, 1995.

JOHNSON, C., GEMMEN, R., ORLOVSKAYA, N., “Nano-structured self-assembled LaCrO₃ thin film deposited by RF-magnetron sputtering on a stainless steel interconnect material”, **Composites Part B: Engineering**, v.35, pp. 167-172, 2004.

JUUTI, T., ROVATTI, L., MAKELA, A., “Influence of long heat treatments on the laves phase nucleation in a type 444 ferritic stainless steel”, **Journal of Alloys and Compounds**, V. 616, pp. 250-256, 2014.

KARCZEWSKI, J., DUNST, K. J., JASINSKI, P., “High temperature corrosion and corrosion protection of porous Ni22Cr alloys”, **Surface & Coatings Technology**, v. 261, pp. 385-390, 2015.

KILNER, J.A., BURRIEL, M., “Materials for Intermediate-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells”, **The Annual Review of Materials**, v. 44, pp. 365-393, 2014.

KRUK, A., ADAMCZYK, A., GIL, A., *et al.*, “Effect of Co deposition on oxidation behavior and electrical properties of ferritic steel for solid oxide fuel cell interconnects”, **Thin Solid Films**, v. 590, pp. 184-192, 2015.

KUHN, B., WETZEL, F. J., MALZBENDER, J., *et al.*, “Mechanical performance of reactive-air-brazed (RAB) ceramic/metal joints for solid oxide fuel cells at ambient temperature”, **Journal of Power Sources**, v.193, pp. 199-202, 2009.

LAOSIRIPOJANA, N., WIYARATN, W., KIATKITTIPONG, W., *et al.*, “Reviews ons Solid Oxide Fuel Cell Technology”, **Engineering Journal**, v.13, n.1, pp. 65-83, 2009.

LAWLOR, V., GRIESSER, S., BUCHINGER, G., *et al.*, “Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell: Part I. Stack design issues and research activities”, **Journal of Power Sources**, v.193, pp. 387-399, 2009.

LIANGHAO, Y., YONGHONG, C., QINGWEN, G., *et al.*, “Layered perovskite oxide Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCoFeO_{5+δ} a novel cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells”, **Journal of Rare Earths**, v.33, n.5, pp. 519-523, 2015.

LIU, B., ZHANG, Y., “Status and prospects of intermediate temperature solid oxide fuel cells”, **Journal of University of Science and Technology Beijing Mineral Metallurgy Material**, v.15, n.1, pp.84-90, 2008.

LUCAS, E. F., SOARES, B. G. S., MONTEIRO, E., **Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. E-papers, 2001.

MAHATO, N., BANEERJ, A., GUPTA A., *et al.*, “Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review”, **Progress in Materials Science**, v.72, pp. 141-337, 2015.

MANNHEIMER, W. A., **Microscopia dos Materiais: Uma Introdução**. Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise – E-papers, 2002.

MARTÍNEZ-CORONADO, ALONSO, J.A, FERNÁNDEZ-DÍAZ, M.T. “ SrMo_{0.9}Co_{0.1}O_{3-δ}: A potential anode for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells (IT-SOFC)”, **Journal of Power Sources**, v. 258, pp. 76-82, 2014.

MAY, I., LE, SCHETKY, L. M, **Copper in Iron and Steel**. Wiley Interscience, 1982.

MIGUEL-PÉREZ, V., MARTÍNEZ-AMESTI, A., NÓ, M. L., *et al.*, “Oxide formation on different metallic interconnects for solid oxide fuel cells”, **Corrosion Science**, v.60, pp. 38-49, 2012.

MINH, N. Q., “Solid oxide fuel cell technology - features and applications”, **Solid State Ionics**, v. 174, p. 271-277, 2004.

MINH, N. Q., “Ceramic Fuel Cells” **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 3, p.563-588, 1993.

MIRANDA, P. E. V.; BUSTAMANTE, L. A. C.; CERVEIRA, M., **Pilhas a Combustível**. In: Fontes Renováveis de Energia no Brasil. Rio de Janeiro, Editora Ciência Moderna, Brasil, 2003.

MOLIN, S., GAZDA, M., JASINSKI, P., "Coating for improvement of high temperature corrosion resistance of porous alloys", **Journal of the European Ceramics Society**; v.31, pp. 2707-2710, 2011.

MOLIN, S., GAZDA, M., JASINSKI, P., "High Temperature oxidation of porous alloys for solid oxide fuel cell applications", **Solid State Ionics**, v.181, pp. 1214-1220, 2010.

MOLIN, S., GAZDA, M., JASINSKI, P., "Evaluation of 316 L porous stainless steel for SOFC support", **Journal of the European Ceramic Society**, v.29, pp. 757-762, 2009.

MOLIN, S., KUSZ, B., GAZDA, M., *et al.*, "Evaluation of porous 430L stainless steel for SOFC operation at intermediate temperatures", **Journal of Power Sources**, v. 181, pp. 31-37, 2008.

NIWOLAK, L., GARCIA-FRESNILLO, L., MEIER, G. H., QUADAKKERS, W. J., "Sigma-phase formation in high chromium ferritic steels at 650 °C". **Surface & Coatings Technology**, v. 638, pp. 405-418, 2015.

PANTEIX, P. J., BACO-CARLES, V., TAILHADES, PH., *et al.*, "Elaboration of metallic compacts with high porosity for mechanical supports of SOFC", **Solid State Sciences**, v.11, pp. 444-450, 2009.

ROEHRENS, D., HAN, F., HAYDN, M., *et al.*, "Advances beyond traditional SOFC cell designs", **International Journal of Hydrogen Energy**, v.40, pp. 11538-11542, 2015.

SCOTT, J. A., DUNAND, D. C., "Processing and mechanical properties of porous Fe-26Cr-1Mo for solid oxide fuel cell interconnects", **Acta Materialia**, 2010.

SEO, H. S., YUN, D. W., KIM, K. Y., "Oxidation behavior of ferritic stainless steel containing Nb, Nb-Si and Nb-Ti for SOFC interconnect", **Hydrogen Energy**, v. 38, pp. 2432-2442, 2013.

SHACKELFORD, J. F., **Ciência dos Materiais**. Pearson, 2008.

SHAIGAN, N., QU, W., IVEY, D. G., *et al.*, “A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects”, **Journal of Power Sources**, v. 195, pp. 1529-1542, 2010.

SINGHAL, S. C., KENDALL, K. E, **High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications**. Elsevier, 2004.

SOTOMAYOR, M. E., OSPINA, L. M., LEVENFELD, B., *et al.*, “Characterization of 430L porous supports obtained by powder extrusion moulding for their application in solid oxide fuel cells”, **Materials Characterization**, v. 86, pp. 108-115, 2013.

SMITH, W. F., “Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais”, **Mc-Graw Hill**, 1998.

TARÔCO, H., A., ANDRADE, S. T. P., BRANT, M. C., *et al.*, “Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS)”, **Química Nova**, v. 32, n.5, pp. 1297-1305, 2009.

TELLES, P. C. SILVA, **Materiais para Equipamentos de Processo**. Interciência, 2003.

TUCKER M., “Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: A review”, **Journal of Power Sources**, v.195, pp. 4570-4582, 2010.

UZUNSOY, D., “The characterisation of PM stainless steel sintered in the presence of a copper based additive”, **Materials Letters**, v. 61, pp. 10-15, 2007.

VENÂNCIO, S. A., 2011, *Desenvolvimento de Anodo Funcional para a Utilização Direta de Etanol em Pilha a Combustível de Óxido Sólido*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

VENÂNCIO, S. A., GUTIERRES, T. F., SARRUF, B. J. M., *et al.*, “Oxidação direta do etanol no anodo de PaCOS”, **Revista Matéria**, v. 13, n.3, pp. 560-568, 2008.

VENKUTONIS, A., GLATZ, W., KUNSCHERT, G., "P/M Processing of ODS Cr-and FeCr-based alloys for Solid Oxide Fuel Cell Applications", **16th Plansee Seminar; Powder Metallurgical High performance Materials**, pp. 534-544, Reutle, May-June 2005.

WEBB, P. A., ORR, C., MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION, "Analytical Methods in Fine Particle Technology", **Norvcross Gausa**, pp. 155-191, 1997.

WEBER, A., TIFFÉE-ELEN, I., "Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications", **Journal of Power Sources**, v.127, pp.273-383, 2004.

WILBERFORCE, T., ALSWARD, A., PALUMBO, A., *et al.*, "Advances in stationary and portable fuel cell applications" **International Journal of Hydrogen Energy**, v. xx, pp. 1-14, 2016.

WU, J., LIU, X., "Recent Development of SOFC Metallic Interconnect" **Journal of Materials Science & Technology**, v. 6, n.4, pp. 293-305, 2010.

YAN, Y., BATENI, R., HARRIS, J, *et al.*, Fabrication of reactive element oxide coatings on porous ferritic stainless steel for use in metal-supported solid oxide fuel cells." **Surface & Coatings Technology**, v. 272, pp. 415-427, 2015.

YANG, Z. "Recent advances in metallic interconnects for solid oxide fuel cells" **International Materials Review**, v.53, n.1, pp. 39-54, 2008.

YE, X. F., WANG, S. R., CHEN, Q. H. J. Y., *et al.*, "Improvement of Cu-CeO₂ anodes for SOFCs running on ethanol fuels" **Solid State Ionics**, v. 180, pp. 276-281, 2009.

ZHU, J. H., ZHANG, Y., BASU, A., *et al.*, "LaCrO₃-based coatings on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell Interconnect applications", **Surface and Coatings Technology**, v. 177-178, pp. 65-72, 2004.

ZHU, W. Z., DEEVI, S. C., "Opportunity of metallic interconnects for solid oxide fuel cells: a status on contact resistance." **Materials Research Bulletin**, v. 38, pp. 957-972, 2003.

ZUREK, Z., BRYLEWSKI, T., JARÓN, A., CHMURA, E., "Area specific resistance of the scale formed on Crofer 22APU ferritic steel in atmospheres containing SO₂." **Solid State Ionics**; v. 234; pp. 33-39, 2013.